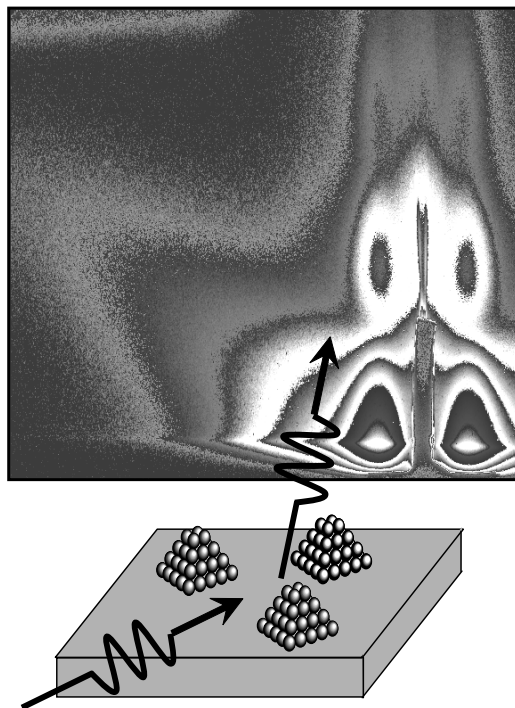


Diffusion centrale des rayons X en incidence
rasante appliquée à l'étude *in situ* de la
croissance de nanostructures :
Vers la croissance auto-organisée



Frédéric LEROY

Laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron
Service de Physique des Matériaux et des Microstructures
CEA-Grenoble

THÈSE

présentée par

Frédéric LEROY

Pour obtenir le titre de :

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1

Spécialité : Physique

**Diffusion centrale des rayons X en incidence
rasante appliquée à l'étude *in situ* de la
croissance de nanostructures :
Vers la croissance auto-organisée**

Soutenue le 26 Octobre 2004 devant la commission composée de :

Harald BRUNE	Examineur
Joël CHEVRIER	Examineur
Bernard CROSET	Rapporteur
Jean-René REGNARD	
Gilles RENAUD	
Ian ROBINSON	Président et rapporteur

Remerciements

Ce manuscrit conclue trois années de thèse effectuées au CEA-Grenoble. Je remercie Jean-Paul Duraud, Noël Magnea et Hubert Renevier de m'avoir accueilli au sein du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, au Service de Physique des Matériaux et des Microstructures et au Laboratoire Nanostructures et Rayonnement Synchrotron.

Je suis très reconnaissant à Ian Robinson d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et d'en avoir rapporté le travail. Je remercie également Bernard Croset pour sa lecture attentive du manuscrit et les nombreux échanges que nous avons pu avoir. Ce travail a aussi été jugé par Harald Brune et Joël Chevrier et je les en remercie.

Je tiens à remercier tout particulièrement Gilles Renaud qui a dirigé ma thèse avec enthousiasme. La confiance qu'il m'a donnée et son implication m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions. Que son apport inestimable soit ici remercié. Je voudrais associer à ces remerciements Marion Ducruet dont le soutien technique et l'efficacité dans la préparation des expériences à l'ESRF ont été indispensables.

Ces études ont souvent été menées en collaboration, je voudrais donc remercier Stanislas Rohart, Yves Girard et Sylvie Rousset du GPS ainsi

qu’Alexandro Coati et Yves Garreau du LURE pour avoir partagé avec nous, l’étude de la croissance de cobalt sur une surface vicinale crantée d’or. Je tiens également à remercier Claude Henry (CRM-CN) pour les images de microscopie électronique à transmission de la croissance d’agrégats de palladium sur une surface d’oxyde de magnésium et Christine Mottet (CRM-CN) pour l’étude théorique du réseau de dislocations enterré à l’interface entre un film d’argent et un substrat d’oxyde de magnésium.

Toute ma gratitude va à Rémi Lazzari qui a largement contribué à l’avancement de ce travail. Je le remercie pour les très nombreuses discussions que nous avons pu avoir, toujours très précieuses. Je tiens également à remercier Christine Revenant qui a participé avec beaucoup de persévérance au bon déroulement de ma thèse et Antoine Létoublon pour avoir partagé avec moi les longues nuits à l’ESRF.

Merci aussi à Tobias Schüllli pour son regard critique et sa disponibilité au cours des expériences ainsi qu’à Olivier Ulrich et Frédéric Larriza pour leur soutien technique sur la ligne.

Enfin un grand merci à tous ceux que j’ai cotoyé durant ces années : Jean-Sébastien, Xavier, Vincent, Aude, Karine, Fabien, Virginie, Yohann, Marie-Ingrid, Malika, Ameline...

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	iii
Introduction	1
I Théorie et méthodes expérimentales	5
1 La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante	7
1.1 Introduction	7
1.2 Géométrie du GISAXS et théorie DWBA	13
1.2.1 Généralités	13
1.2.2 Géométrie et théorie DWBA	14
1.2.3 Théorie DWBA pour un agrégat supporté	17
1.3 Intensité diffusée par une assemblée de particules	20
1.3.1 Généralités	20
1.3.2 Les approximations de découplage et de monodisper- sité locale	22
1.4 Facteur de forme et facteur de structure	23
1.4.1 Etude morphologique : le facteur de forme	24
1.4.2 La fonction d'interférence	30
1.5 Conclusion	37

2	Modélisation de la diffusion par un paracristal 1D d'objets corrélés	39
2.1	Introduction	39
2.2	Intensité diffusée par un paracristal d'objets corrélés : théorie générale	41
2.2.1	Fonction d'autocorrélation et diffusion diffuse	41
2.2.2	Fonctions d'interférences partielle et totale	44
2.3	Effets des corrélations sur la diffusion diffuse	45
2.3.1	Le paracristal sans corrélation : l'approximation de découplage (DA)	46
2.3.2	Corrélations Taille-Taille : de l'approximation de découplage à l'approximation de monodispersité locale	49
2.3.3	Les corrélations Tailles-Distance : La diffusion par des objets agrégés	55
2.4	Résumé et généralisation du modèle	60
3	Dispositif expérimental	63
3.1	Introduction	63
3.2	La ligne de lumière BM32 à l'ESRF	64
3.3	L'enceinte ultravide	66
3.4	Le dépôt par épitaxie par jet moléculaire	67
3.5	Le diffractomètre	68
3.6	Le dispositif expérimental pour le GISAXS	69
II	Croissance désordonnée d'agrégats	71
1	La croissance d'agrégats de Pd sur MgO(001) par GISAXS et MET	73
1.1	Introduction	73
1.2	Expériences	74
1.2.1	Dispositif expérimental	74
1.2.2	Préparation des échantillons	74

1.3	Analyses MET et GISAXS	75
1.3.1	Analyse MET	77
1.3.2	Fonction d'interférence déduite du MET	79
1.3.3	Analyse quantitative des clichés GISAXS	81
1.4	Discussion	86
1.4.1	Comparaison GISAXS-MET	86
1.4.2	Construction de Wulff	87
1.4.3	Distribution de hauteurs	88
1.5	Contribution des corrélations Taille-Distance à l'intensité dif-	
	fusée	90
1.5.1	Mise en évidence des corrélations	90
1.5.2	Corrélations Taille-Distance déduites du MET	91
1.5.3	Signature des corrélations en GISAXS	92
1.6	Conclusion	97

III Croissance auto-organisée de nanostructures de cobalt 99

1	Contexte de l'étude des systèmes auto-organisés	101
2	Croissance auto-organisée de plots de cobalt sur Au(111)	107
2.1	Introduction	107
2.2	Méthode expérimentale	109
2.3	Etude par GISAXS de la croissance de cobalt sur Au(111) . .	110
2.3.1	Analyse qualitative des clichés GISAXS	110
2.3.2	Cartographie du réseau réciproque	112
2.3.3	Modélisation et analyse quantitative	114
2.3.4	Croissance de cobalt sur Au(111)	119
2.4	GISAXS anomal à la coalescence des plots	122
2.4.1	Méthode expérimentale et principe de l'analyse	122
2.4.2	Analyse et interprétation du GISAXS anomal	124
2.5	L'étude des systèmes ordonnés : GISAXS versus GIXD	126

2.6	Conclusion	133
3	Etude par GISAXS et STM de la surface d'Au(677) crantée et de la croissance auto-organisée de plots de cobalt	135
3.1	Introduction	135
3.2	Méthode expérimentale	137
3.3	La surface d'Au(788) - Etude STM	138
3.4	La surface d'Au(677) crantée - Etude GISAXS	140
3.4.1	Hypothèse et modélisation de la surface	141
3.4.2	Le modèle	142
3.4.3	Expériences et simulations	149
3.4.4	Analyse des paramètres et comparaison des résultats de STM et de GISAXS	157
3.5	La croissance de cobalt sur Au(788) - Etude STM	158
3.6	La croissance de plots de cobalt sur Au(677) crantée - Etude GISAXS	159
3.7	Conclusion	163
4	Croissance auto-organisée de plots de cobalt sur un réseau de dislocations enterré à l'interface Ag(001)/MgO(001)	165
4.1	Introduction	165
4.2	Expériences	167
4.3	Le réseau de dislocations de désaccord paramétrique Ag/MgO(001)	170
4.3.1	Analyse qualitative des clichés GISAXS	170
4.3.2	Nanocristallographie du réseau de dislocations	171
4.4	La croissance auto-organisée de plots de cobalt sur Ag/MgO(001)	176
4.4.1	Mise en évidence de la croissance auto-organisée des plots de cobalt	176
4.4.2	Analyse quantitative de la croissance auto-organisée des plots de cobalt	178
4.5	Conclusion	182

Conclusion et perspectives	183
Appendices	187
A La diffraction des rayons X en incidence rasante	189
B Séries géométriques	197
C Co/Au(111) : Clichés expérimentaux et ajustements	199
Bibliographie	205

Introduction

Les nano-objets ont des propriétés qui dépendent fortement de leur structure cristalline, de leur taille ou encore de leur forme. Pour tirer profit de leurs propriétés originales, il est nécessaire de réaliser un nombre suffisant d'objets identiques. Toutefois les processus aléatoires qui gouvernent la croissance des nanostructures conduisent généralement à une large dispersion de leurs tailles et de leurs formes. Aussi il est important de savoir les caractériser pour pouvoir les contrôler. Si les microscopies en champ proche fournissent des images locales dans l'espace réel, la diffusion des rayons X en incidence rasante permet d'accéder à une information globale et quantitative des paramètres structuraux et morphologiques du dépôt sur l'ensemble de l'échantillon.

L'application de la diffusion des rayons X à l'étude des nanostructures nécessite une géométrie particulière. Elle consiste à associer un faisceau en incidence rasante pour être sensible à la surface et la diffusion centrale, *i.e.* aux petits angles, pour caractériser préférentiellement l'échelle nanométrique. Cette technique porte le nom de GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering [*Levine et al., 1989*]) pour diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Elle a été appliquée en particulier à l'étude de la croissance auto-organisée de plots de cobalt sur différents substrats nanostructurés et à

la croissance d'agrégats de palladium sur MgO(001).

Parallèlement aux études expérimentales, un travail de modélisation et de simulation a été entrepris pour extraire quantitativement, des données de GISAXS, les paramètres morphologiques du dépôt. Pour y parvenir, deux étapes d'analyse sont nécessaires : modéliser le système physique, à savoir l'arrangement spatial, la forme et la taille des nanostructures, et appliquer une théorie de la diffusion des rayons X appropriée à la géométrie en incidence rasante. En outre, la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD, Grazing Incidence X-ray Diffraction) a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des nanostructures, et la réflectivité X pour mesurer l'épaisseur et la rugosité de films minces.

Organisation du mémoire

La **première partie** du mémoire est consacrée aux aspects théoriques du GISAXS ainsi qu'aux méthodes expérimentales.

- Le premier chapitre traite des outils théoriques nécessaires à l'interprétation des données de GISAXS. L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA, Distorted Wave Born Approximation [*Sinha et al., 1988*]) permettant de traiter les effets dus à l'incidence rasante est introduite ainsi que le problème général de la diffusion par une assemblée d'objets [*Lazzari, 2002*].
- Le second chapitre, est un prolongement du chapitre précédent consacré tout particulièrement à l'étude de l'intensité diffusée par une assemblée dense de particules. Un calcul analytique est présenté en s'appuyant sur le modèle du paracristal à une dimension [*Leroy et al., 2004b*].
- Le troisième chapitre présente le dispositif expérimental développé sur la ligne BM32 de l'ESRF.

La **seconde partie** du mémoire traite de la croissance désordonnée d'agrégats, étudiée par GISAXS.

– L’unique chapitre de cette partie expose l’étude par GISAXS et MET (Microscopie Electronique à Transmission) [Revenant et al., 2004; Leroy et al., 2004a] de la croissance d’agrégats de palladium sur MgO(001). Une analyse quantitative des clichés GISAXS a permis d’obtenir la morphologie des agrégats, leurs tailles, la distribution de tailles et les distances inter-agrégats pour différents montants déposés et à différentes températures.

La **troisième partie** du mémoire est consacrée à l’étude de la croissance auto-organisée de nanostructures de cobalt.

– Le premier chapitre introduit le contexte de l’étude sur la croissance auto-organisée de nanostructures sur une surface.

– Le deuxième chapitre présente la croissance de plots de cobalt sur la surface d’Au(111). La grande sensibilité à l’ordre du GISAXS est démontrée, validant l’étude expérimentale des systèmes auto-organisés avec cette technique.

– Le troisième chapitre présente l’étude par GISAXS et STM (Scanning Tunneling Microscopy) d’une surface d’Au(677) crantée et de la croissance auto-organisée de plots de cobalt. Les interférences entre les ondes diffusées par les plots de cobalt et celles diffusées par la topographie de la surface sont clairement mises en évidence. Pour les interpréter un modèle topographique bidimensionnel de la surface a été développé en s’appuyant sur le modèle du paracristal.

– Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus sur la croissance auto-organisée de plots de cobalt sur un film mince d’argent de 5 nm d’épaisseur. La surface d’argent est structurée grâce à un réseau de dislocations enterré à l’interface Ag/MgO(001). Les effets d’interférence entre les ondes diffusées par le réseau de dislocations et celles diffusées par les plots de cobalt prouvent que la croissance est auto-organisée.

Première partie

Théorie et méthodes
expérimentales

CHAPITRE 1

La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

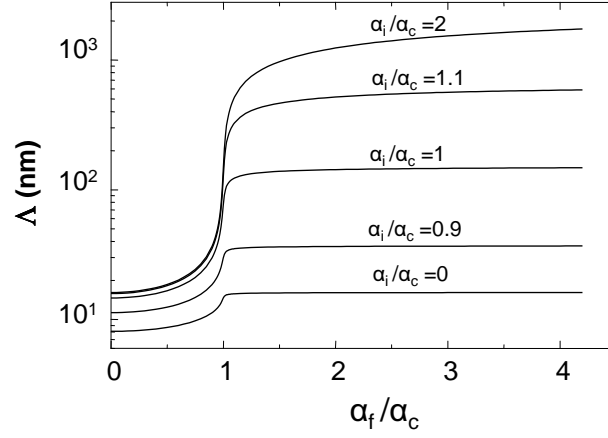
1.1 Introduction

Les outils de caractérisation des surfaces ont longtemps été dominés par les techniques utilisant des faisceaux d'électrons, que ce soit sur le plan structural par diffraction des électrons (LEED, Low Energy Electron Diffraction ; RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction), ou morphologique par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Les limitations principales de ces techniques sont liées à la forte interaction entre les électrons et la matière. Les effets de diffusion multiple des électrons rendent l'interprétation quantitative des données de diffraction délicate et, pour la microscopie il est nécessaire d'utiliser des lames minces demandant une longue préparation. En outre la réalisation d'expériences *in situ* reste difficile à mettre en œuvre. Des techniques plus récentes, telles que la diffusion des ions de moyennes énergies (MEIS, Medium Energy Ion Scattering), ou plus largement les techniques de microscopie en champs proche (AFM, Atomic Force Microscope ; STM, Scanning Tunnelling Microscope) connaissent un déve-

loppement considérable. Doté d'une bonne résolution spatiale, le STM nécessite cependant l'utilisation de substrats conducteurs ou semi-conducteurs. L'AFM ne présente pas cet inconvénient mais a une résolution inférieure en raison des plus forts effets de pointe. En outre ces techniques ne sont pas intégrantes ce qui d'un point de vue statistique est limitant. *A contrario* c'est un avantage pour analyser un objet isolé ou un phénomène localisé.

La diffraction des rayons X est beaucoup plus ancienne que la science des surfaces [Friedrich *et al.*, 1912]. Elle est appliquée aujourd'hui à la résolution de structure de matériaux très complexes tels que celle du virus de la fièvre catarrhale du mouton (bluetongue virus) obtenue en 1998 (environ 10 millions d'atomes) à l'échelle quasiment atomique (0,35 nm) [Grimes *et al.*, 1998]. Cette analyse est rendue possible grâce à la faible section efficace des rayons X et donc à l'absence d'effets de diffusion multiple [Warren, 1990; Guinier, 1955]. Mais c'est aussi pour cette raison que les rayons X n'ont pas été appliqués très tôt à l'étude des surfaces. En effet l'intensité diffusée par un plan atomique ou des nanostructures supportées est plus de cinq ordres de grandeur inférieure à celle provenant du volume. Il a donc fallu attendre le développement des sources de rayonnement synchrotron, à grande brillance, pour obtenir des résultats probants. Les premières expériences de diffraction montrant un signal provenant exclusivement de la surface furent effectuées en 1981 par Eisenberger et Marra [Eisenberger *et al.*, 1981] sur la surface reconstruite du Ge(001)-2×1. L'innovation expérimentale [Marra *et al.*, 1979] consistait à éclairer la surface en incidence rasante. L'indice de réfraction des matériaux dans la gamme des rayons X étant inférieur à 1, il existe un angle critique au dessous duquel une onde évanescente se propage parallèlement à la surface sur une profondeur de quelques nanomètres (figure 1.1). Dans ces conditions la diffusion par le volume est minimale, et la diffusion de surface exacerbée. L'angle critique étant usuellement de quelques dixièmes de degrés, les conditions expérimentales requises pour la géométrie en incidence rasante sont aujourd'hui accessibles notamment grâce aux sources de rayonnement synchrotron à faible divergence angulaire. Il peut paraître peu intuitif que

Figure 1.1: Simulation de la profondeur de pénétration dans l'argent à 18 keV en fonction de l'angle d'émergence (α_f) pour différents angle d'incidence (α_i). Les angles sont normalisé sur l'angle critique α_c .



l'on puisse discriminer les contributions spécifiques provenant de la surface étant donnée la grande profondeur de pénétration des rayons X. A l'instar de la diffraction de volume pour laquelle le transfert de moment \vec{q} des rayons X doit satisfaire aux trois conditions de Laue, *i.e.* $\vec{q}=(hkl)$ où h , k et l sont les indices de Miller entiers; en diffraction de surface la condition de Laue sur la coordonnée normale à la surface est relaxée. L'espace réciproque est donc constitué de tiges de diffusion (figure 1.2) émanant des pics de Bragg, orientées perpendiculairement à la surface [Andrews *et al.*, 1985] appelées tiges de troncature [Robinson, 1986] (CTR, Crystal Truncation Rods). L'analyse de ces tiges de diffusion permet de remonter aux relaxations des plans de surface, ainsi qu'à la rugosité [Robinson, 1991; Dosch, 1992]. En outre, les effets d'interférences entre les ondes diffusées par la surface et un adsorbat modifient l'intensité des tiges de troncature et permettent de déduire les sites d'adsorption. Parallèlement aux études sur les surfaces, la diffraction des rayons X en incidence rasante a été appliquée à la caractérisation des nanostructures. Les déformations induites par les contraintes d'épitaxie avec le substrat, le gradient de composition chimique [Kegel *et al.*, 2000] sont désormais accessibles à l'expérimentation. Une description plus complète de l'espace réciproque est donnée en annexe A.

Cependant, la caractérisation à l'échelle atomique est insuffisante pour décrire l'ensemble des propriétés du dépôt, et ne donne qu'une information

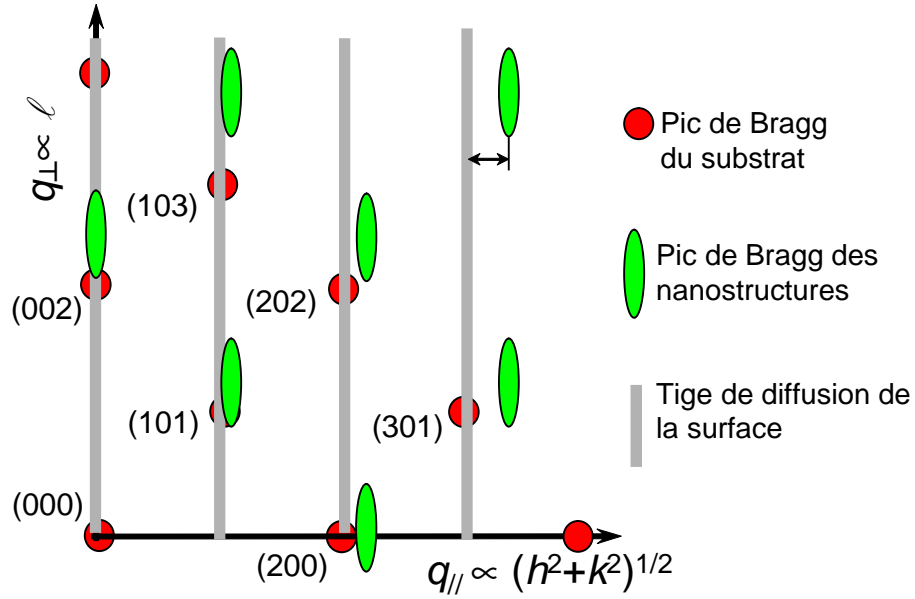


Figure 1.2: Schéma du réseau réciproque d'une surface et de nanostructures supportées. La position des noeuds du réseau réciproque est définie à partir de la structure volumique du substrat. L'intensité des tiges de diffusion perpendiculaire à la surface est fonction de la structure atomique de la surface. L'intensité et la "forme" des pics de Bragg des nanostructures dépendent de leurs tailles, de leurs formes et de leurs réseaux cristallins. Les coordonnées de l'espace réciproque, parallèle et perpendiculaire à la surface, sont désignées respectivement par q_{\parallel} et q_{\perp} .

partielle sur les mécanismes de croissance mis en jeu. La variété des morphologies obtenues à l'échelle nanométrique nécessite une sonde adaptée pour les caractériser. En effet, en dehors de la croissance bidimensionnelle, *i.e.* couche par couche, pour laquelle la diffraction de surface est bien adaptée, la croissance d'agrégats tridimensionnels (Volmer-Weber), les transitions morphologiques telles que le facettage ou les transitions 2D-3D (Stranski-Krastanov) ou encore les mécanismes de murissement d'Oswald nécessitent de décrire l'évolution des dimensions des nanostructures et les distances qui les séparent. L'utilisation des rayons X près de l'origine du réseau réciproque permet de caractériser préférentiellement cette échelle (figure 1.3). Si en géométrie de transmission (SAXS, Small-Angle X-ray Scattering) cette technique est déjà bien établie [Glatter & Kratky, 1982], en incidence rasante, elle est beaucoup

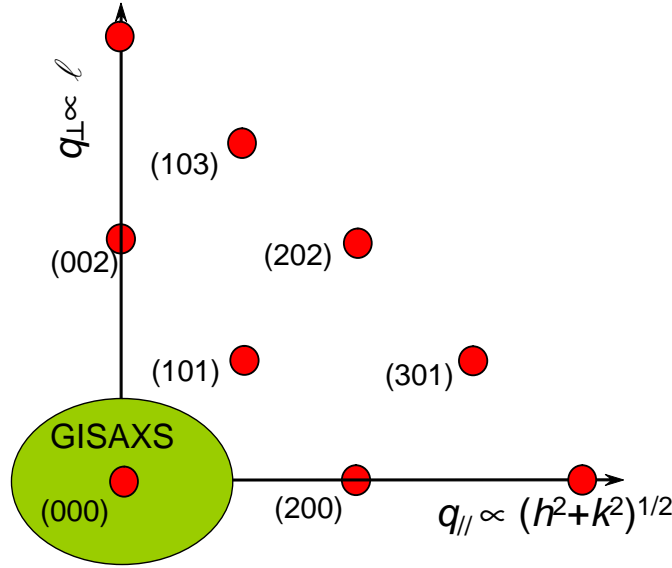


Figure 1.3: La caractérisation de l'espace réciproque près de l'origine fait appelle aux techniques de diffusion aux petits angles dites aussi diffusion centrale. Elles permettent d'accéder aux caractéristiques de la morphologie de la surface à l'échelle nanométrique. Légende identique à la figure précédente (figure 1.2).

plus récente. En 1989, les premières expériences de GISAXS furent réalisées avec une anode tournante par J. Levine [Levine et al., 1989; Levine et al., 1991] sur des dépôts d'or sur du verre. Elle furent poursuivies par l'équipe de A. Naudon [Thiaudiere, 1996; Naudon et al., 1997; Naudon et al., 2000] pour caractériser des inclusions métalliques enterrées sous la surface. Les premières expériences *in situ*, en 1995, ont porté sur la croissance d'agrégats métalliques de Fe/MgO(001) [Lairson et al., 1995]. Plus récemment, le GISAXS a permis de caractériser des boîtes quantiques et des agrégats métalliques supportés [Holý et al., 2001; Metzger et al., 1999; Robach et al., 1999].

Parallèlement à la réflectivité X qui consiste à mesurer l'intensité spéculaire et permet d'accéder aux variations de densité électronique perpendiculairement à la surface, la technique de GISAXS mesure l'intensité diffusée hors spéculaire. Des informations sur les corrélations latérales, les formes et les tailles d'agrégats peuvent être extraites. Pour interpréter les clichés ob-

tenus par GISAXS, l'approximation de Born (*i.e.* de diffusion simple) n'est généralement pas valable. Le principe même de la méthode est de mettre à profit l'effet de réflexion totale externe, un phénomène par nature dynamique, pour sonder les agrégats. Il est donc nécessaire de traiter la diffusion avec un formalisme approprié. La théorie dynamique des rayons X permet de dépasser cette difficulté mais son utilisation est délicate et peu intuitive [Vineyard, 1982]. Une approche plus simple, l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA), est une méthode de perturbation au premier ordre [Gell-Mann *et al.*, 1953; Schiff, 1968; Rodberg & Thaler, 1967] semblable à l'approximation de Born mais avec un état de référence qui n'est pas l'onde incidente. En géométrie d'incidence rasante les effets de réflexion/réfraction doivent être pris en compte : l'état non perturbé (*i.e.* de référence) peut être calculé exactement (dynamiquement) à partir des coefficients de Fresnel [Fresnel, 1823] de réflexion et réfraction en faisant l'hypothèse que les hétérogénéités sondées ne changent pas significativement la densité électronique du substrat. Par exemple, si on considère une surface rugueuse, l'état de référence est celui associé à la surface plane et la rugosité agit comme un potentiel perturbateur. L'amplitude diffusée se calcule en sommant toutes les contributions, *i.e.* la diffusion simple par les hétérogénéités conjuguée à la diffusion multiple par le substrat. Ce formalisme n'est correct que si l'état de référence est proche de celui du système réel, c'est à dire si la perturbation est négligeable.

Deux formalismes ont été développés pour traiter la DWBA. Suite au travail pionnier de P. Croce [Croce *et al.*, 1972a; Croce *et al.*, 1972b; Croce *et al.*, 1976] puis à celui de G. Vineyard [Vineyard, 1982] qui utilisaient un formalisme fondé sur l'électromagnétisme, S. K. Sinha [Sinha *et al.*, 1988] a proposé un formalisme quantique plus simple. La théorie des perturbations au premier ordre est généralement suffisante pour traiter les effets observés hors de la tige spéculaire [Mikulik, 1997]. Un développement au deuxième ordre a cependant été proposé récemment [de Boer, 1994] pour traiter la réflectivité et la diffusion hors-spéculaire par une rugosité de surface. La théorie DWBA est donc une théorie semi-dynamique de la diffraction : la

diffusion par le milieu moyen est traitée de façon dynamique et la diffusion par les inhomogénéités est calculée par une méthode des perturbations au premier ordre.

1.2 Géométrie du GISAXS et théorie DWBA

1.2.1 Généralités

Le faisceau incident arrive sur la surface en incidence rasante (α_i). Il est partiellement réfléchi et réfracté par la surface et une petite partie du faisceau est diffusée par la topographie de la surface (rugosité, agrégats supportés). Cette intensité diffusée est collectée aux petits angles, *i.e.* sur un espace angulaire de quelques degrés au voisinage des faisceaux réfléchis et réfractés. Un détecteur bidimensionnel (caméra CCD) permet d'acquérir l'ensemble du signal en une seule mesure. Pour ne pas saturer le détecteur avec les faisceaux réfléchis et réfractés, ils sont arrêtés avant d'arriver au détecteur par une pièce en métal appelée puits. Avant de décrire la géométrie et quantitativement la théorie du GISAXS, analysons qualitativement un cliché expérimental obtenu pour un dépôt équivalent de 2 nm d'argent sur MgO(001) à 550 K (figure 1.4). Tout d'abord, sur le cliché, on voit une ombre en forme de tige, laissée par le puits à $Q_{\parallel} = 0$. De part et d'autre de cette tige dite spéculaire, l'intensité diffusée par les agrégats a été collectée. On distingue deux pics de corrélation qui sont caractéristiques d'une interférence constructive entre les ondes diffusées par les agrégats d'argent. L'écart angulaire entre ces lobes est inversement proportionnel à la distance moyenne entre les agrégats. Perpendiculairement, des rebonds d'intensité bien marqués indiquent que la hauteur des agrégats est relativement bien définie. Par contre, dans le plan de la surface, nous n'observons pas de rebonds d'intensité, mais l'analyse de la décroissance du signal permet d'évaluer les dimensions latérales des agrégats. Une caractéristique particulière de ce cliché est la présence d'une tige de diffusion inclinée par rapport à la normale à la surface. Elle s'interprète en invoquant la diffusion par les facettes des agrégats d'argent et permet de

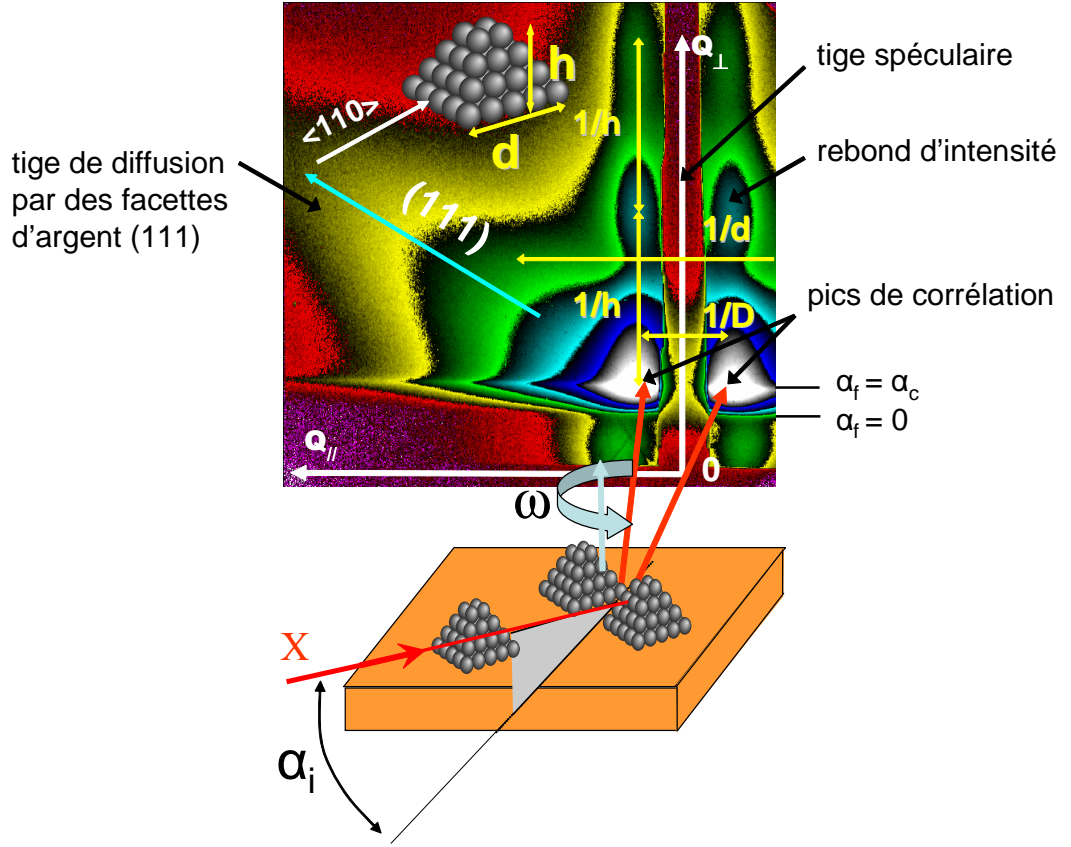


Figure 1.4: Image expérimentale obtenue pour un dépôt équivalent de 2 nm d'argent sur MgO(001) à 550 K. Le faisceau est aligné selon la direction $\langle 110 \rangle$ du substrat. L'échelle des intensités est logarithmique : à un changement de couleur correspond une décade d'intensité, le maximum étant de couleur blanche. h et d sont respectivement la hauteur et la taille latérale des agrégats ; D est la distance moyenne entre agrégats.

conclure qu'elles sont du type (111) grâce à la mesure de l'angle de diffusion par rapport à la normale à la surface.

1.2.2 Géométrie et théorie DWBA

Pour interpréter quantitativement les clichés de GISAXS, il faut dans un premier temps exprimer les coordonnées de l'espace réciproque en fonction des angles de diffusion α_f et $2\theta_f$ respectivement hors et dans le plan de surface de l'échantillon. Il faut en outre connaître l'azimut de l'échantillon défini par l'angle ω . Les coordonnées de l'espace réciproque (q_x, q_y, q_z) sont représentées

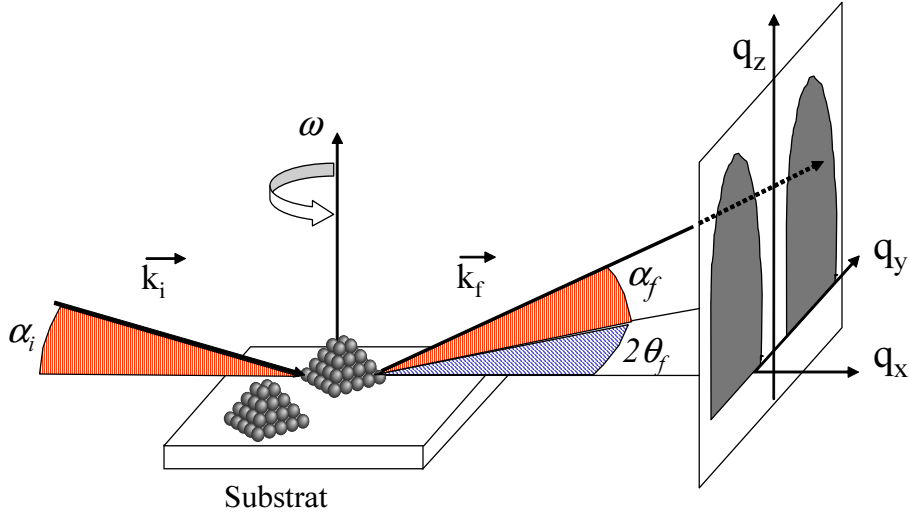


Figure 1.5: Géométrie du GISAXS.

sur la figure 1.5. Les ondes incidente et diffusée sont monochromatiques et planes de vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f :

$$\begin{aligned}\vec{k}_i &= k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i) \\ 0 \\ -\sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \\ \vec{k}_f &= k_0 \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (1.1)$$

où k_0 est égal à $\frac{2\pi}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde du faisceau.

En l'absence de tout objet, l'amplitude de l'onde incidente $\Psi(\vec{r})$ est solution de l'équation de Helmholtz scalaire, les effets de polarisation pouvant être négligés aux petits angles.

$$(\Delta + k_0^2)\Psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.2)$$

La présence d'un objet, tel une surface ou un film mince, se traite en ajoutant un potentiel $V_1(\vec{r})$ à l'équation 1.2.

$$(\Delta + k_0^2 - V_1)\Psi(\vec{r}) = 0 \quad (1.3)$$

Par exemple pour une surface plane d'indice n , $V_1(\vec{r}) = k_0^2(1 - n^2)$ au sein du matériau et $V_1(\vec{r}) = 0$ en dehors. Si le potentiel est suffisamment simple, un calcul direct des solutions de l'équation (1.3) est envisageable sans approximation. Tel est le cas pour une surface plane, un film mince ou encore une multicouche [Parratt, 1954]. Considérons le cas d'une onde en présence d'une surface. Soit une onde plane incidente de vecteur d'onde $\vec{k} = (\vec{k}_\parallel, k_z)$, \vec{k}_\parallel et k_z étant respectivement la projection du vecteur d'onde dans le plan de la surface et sur la normale à la surface. Par définition $k_z = -\sqrt{k_0^2 - |\vec{k}_\parallel|^2}$. Le système étant invariant par translation dans le plan, la composante du vecteur d'onde \vec{k}_\parallel reste inchangée tandis que la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface k_z est modifiée par la présence de la surface. La solution de l'équation (1.3) est une onde transmise au dessous de la surface et la superposition d'une onde incidente et d'une onde réfléchie au dessus.

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\parallel \vec{r}_\parallel} \begin{cases} e^{ik_z z} + R_F e^{-ik_z z} & \text{si } z \geq 0 \\ T_F e^{i\tilde{k}_z z} & \text{si } z \leq 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

où $\vec{r}_\parallel = (x, y)$ est la coordonnée dans le plan de surface, z est la coordonnée perpendiculaire à la surface et $z = 0$ est l'équation du plan de surface. La loi de la réfraction de Snell-Descartes¹ s'exprime ici par la variation de la composante verticale du vecteur d'onde au sein du matériau $\tilde{k}_z = -\sqrt{n^2 k_0^2 - |\vec{k}_\parallel|^2}$. Les coefficients de réflexion et de transmission sont fournis par les formules de Fresnel [Fresnel, 1823; Born & Wolf, 1980].

$$R_F = \frac{k_z - \tilde{k}_z}{k_z + \tilde{k}_z} \text{ et } T_F = \frac{2k_z}{k_z + \tilde{k}_z} \quad (1.5)$$

En présence d'une faible rugosité, P. Croce [Croce et al., 1976] a montré que les valeurs des coefficients sont modifiées selon :

$$R = R_F e^{-2\sigma^2 k_z \tilde{k}_z} \text{ et } T = T_F e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 (\tilde{k}_z^2 - k_z^2)} \quad (1.6)$$

où σ est la "largeur" de l'interface. Cette expression n'est valable que si $\sigma \ll \frac{2\pi}{|\vec{q}_\parallel|}$, avec $\vec{q}_\parallel = (q_x, q_y)$. Nous avons donc obtenu l'état de référence

¹Loi découverte par W. Snell en 1621 et redécouverte en 1637 par R. Descartes.

exact pour une onde en incidence rasante sur une surface. Pour $z \geq 0$ l'onde de référence est constituée de l'onde incidente et de l'onde réfléchie et pour $z \leq 0$ l'onde de référence est l'onde transmise. Des hétérogénéités telles que des agrégats sur une surface agissent comme un potentiel perturbateur pour l'onde de référence située au dessus de la surface ($z \geq 0$). La théorie DWBA appliquée à ce cas a été développée par M. Rauscher [Rauscher et al., 1999]. Elle conduit à une expression de l'intensité diffusée par des agrégats supportés. Nous en donnons les principaux résultats.

1.2.3 Théorie DWBA pour un agrégat supporté

Les agrégats supportés constituent une perturbation $V_2(\vec{r})$ par rapport à l'état de référence. La théorie des perturbations indépendantes du temps donne l'amplitude de diffusion au premier ordre :

$$\varphi_{DWBA}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}, k_{z,f}) = \int_V \Psi_f^* V_2(\vec{r}) \Psi_i d^3\vec{r} \quad (1.7)$$

V est le volume de l'agrégat et Ψ_f et Ψ_i sont respectivement les amplitudes des ondes émergente et incidente non perturbées. Pour un agrégat localisé sur la surface, il faut considérer la solution de l'équation 1.26 pour $z \geq 0$ qui contient deux termes : l'onde incidente et l'onde réfléchie. L'intensité diffusée s'écrit explicitement :

$$\begin{aligned} \varphi_{DWBA}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}, k_{z,f}) &= \varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} - k_{i,z}) \\ &+ R(\alpha_i) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} + k_{i,z}) \\ &+ R(\alpha_f) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} - k_{i,z}) \\ &+ R(\alpha_i) R(\alpha_f) \varphi(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} + k_{i,z}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

où φ est la transformée de Fourier de la forme de l'objet et $R(\alpha_i)$ et $R(\alpha_f)$ sont respectivement les coefficients de réflexion aux angles d'incidence α_i et d'émergence α_f (figure 1.6). L'amplitude diffusée par un agrégat est donc la somme cohérente de quatre termes (figure 1.7). Chacun d'eux décrit un processus de diffusion. Le premier est le terme de Born, *i.e.* la diffusion de

Figure 1.6: Courbe de réflectivité simulée pour différents rapports $\frac{\beta}{\alpha}$.

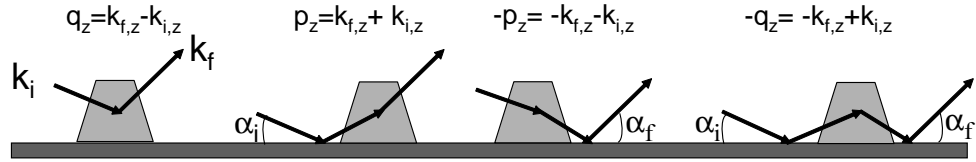
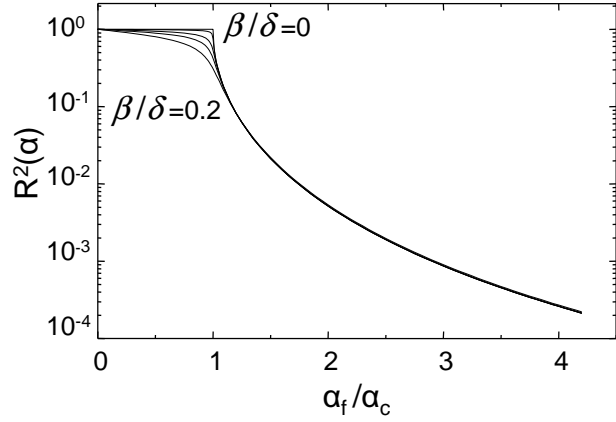


Figure 1.7: Diagramme représentant les quatre termes de diffusion pour des agrégats supportés.

l'onde incidente. Le second décrit une réflexion de l'onde incidente sur la surface puis sa diffusion par l'agrégat. Pour le troisième, l'onde est diffusée par l'agrégat puis réfléchi par la surface. Enfin le dernier terme décrit une réflexion sur la surface puis une diffusion par l'agrégat et de nouveau une réflexion sur la surface. L'intensité diffusée ne dépend donc pas simplement du transfert de moment $\vec{q} = (\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} - k_{i,z})$ mais aussi de $(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} + k_{i,z})$, $(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} + k_{i,z})$ et $(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} - k_{i,z})$. Il en résulte que l'intensité diffusée en théorie DWBA diffère notablement de celle obtenue dans le cadre de l'approximation de Born. Ceci est illustré dans le cas d'un agrégat supporté de forme cylindrique (figure 1.8). Les intensités diffusées perpendiculairement à la surface sont comparées dans le cas de l'approximation de Born et de l'approximation DWBA. La première différence est un maximum piqué en $\alpha_f = \alpha_c$, appelé pic de Yoneda [Yoneda, 1963], qui a pour cause des effets d'interférences constructives entre les quatre processus de diffusion de la théorie DWBA. La seconde est la présence de minima de diffusion bien marqués dans l'approximation de Born tandis qu'ils le sont beaucoup moins en

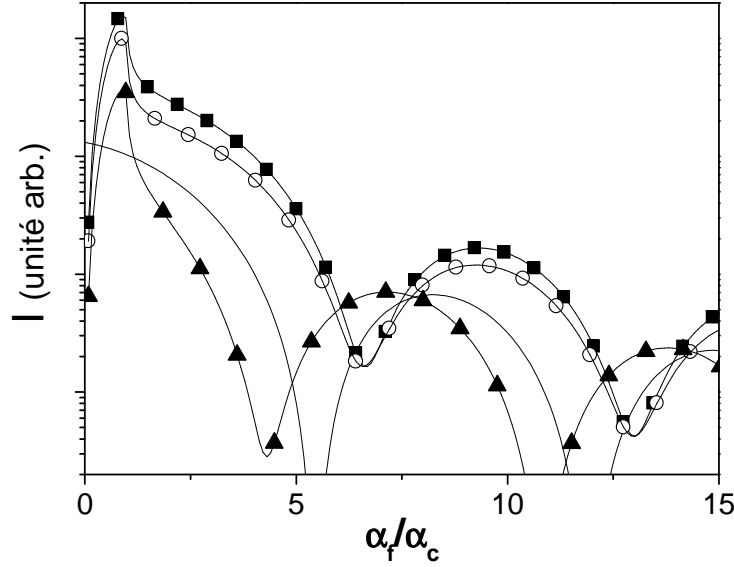


Figure 1.8: Intensité GISAXS (échelle logarithmique) en fonction de α_f/α_c pour un cylindre ($H=5$ nm et $\lambda=0,1$ nm). (■), Approximation DWBA et $\alpha_i = \alpha_c$. (▲), Approximation DWBA et $\alpha_i = 2\alpha_c$. (○), Approximation DWBA et $\alpha_i = \alpha_c/2$. Ligne continue BA.

DWBA et décalés angulairement. Ce décalage angulaire dépend fortement de la valeur de l'angle d'incidence α_i . Sur la figure 1.9 le module au carré de chacun des quatre termes de l'équation 1.8 est représenté en fonction de α_f/α_c pour différents angles d'incidence α_i . Dans les cas $\alpha_i = \alpha_c$ et $\alpha_i = \alpha_c/2$, le premier et le second terme, $\varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} - k_{i,z})$ et $R(\alpha_i)\varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} + k_{i,z})$, ont des intensités voisines pour tous les angles d'émergence. Leur décalage angulaire est égal à $2\alpha_i$ et se traduit par un "brouillage" des minima. Les troisième et quatrième termes sont par ailleurs non négligeables pour $\alpha_f \leq \alpha_c$. En résumé, dû aux effets complexes d'interférence entre les quatre termes prévus par la théorie DWBA, l'approximation de Born ne peut pas décrire correctement l'intensité si α_i et/ou α_f sont voisins de l'angle critique. Si $\alpha_i \gg \alpha_c$ et $\alpha_f \gg \alpha_c$ (incidence et émergence non rasantes) les coefficients de réflexion $R(\alpha_i)$ et $R(\alpha_f)$, tendent vers 0; on retrouve alors l'approximation de Born. Pour des hétérogénéités enterrées sous un substrat [Rauscher et al., 1995], l'état non perturbé est l'onde transmise. Pour des hétérogénéités localisées

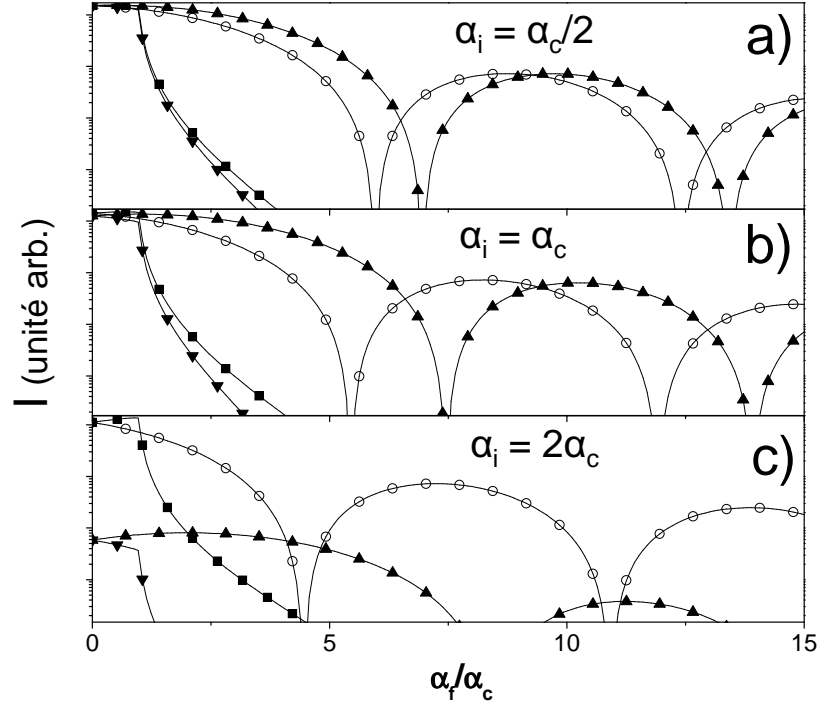


Figure 1.9: Module au carré (échelle logarithmique) de chacun des 4 termes de diffusion (DWBA) en fonction de α_f/α_c pour un cylindre ($H=5$ nm et $\lambda=0,1$ nm) à différents angles d'incidence. (a) $\alpha_i = \alpha_c/2$, (b) $\alpha_i = \alpha_c$ et (c) $\alpha_i = 2\alpha_c$. (○), $\varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} - k_{i,z})$; (▲), $R(\alpha_i)\varphi(\vec{q}_{\parallel}, k_{f,z} + k_{i,z})$, (■), $R(\alpha_f)\varphi(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} - k_{i,z})$ et (▼), $R(\alpha_i)R(\alpha_f)\varphi(\vec{q}_{\parallel}, -k_{f,z} + k_{i,z})$.

dans une multicouche [Bombach et Mikulik, 1999] il faut calculer les ondes transmises et réfléchies par chaque interface pour avoir l'état de référence et appliquer la perturbation.

1.3 Intensité diffusée par une assemblée de particules

1.3.1 Généralités

Pour un assemblée de n particules, l'amplitude diffusée totale est égale à la somme des amplitudes diffusées par chacune des particules i multipliées par un facteur de phase dépendant de leurs positions \vec{r}_i (figure 1.10).

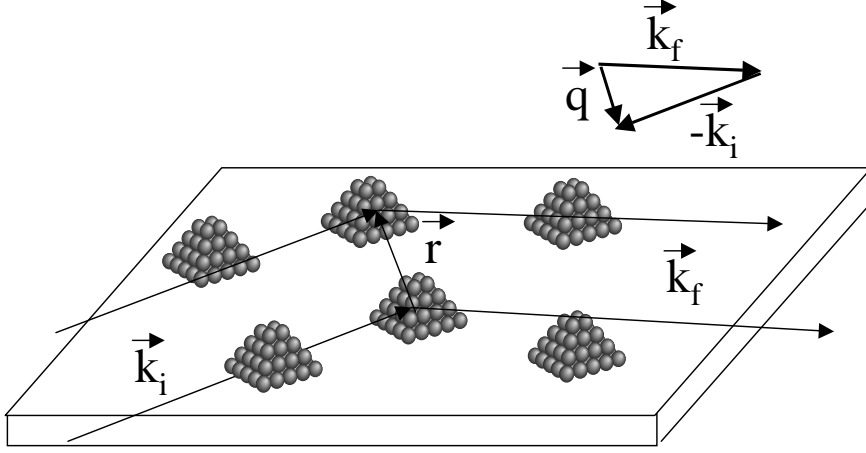


Figure 1.10: La diffusion par une assemblée de particules.

$$\varphi(\vec{q}) = \sum_{i=1}^n \varphi_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (1.9)$$

L'amplitude $\varphi_i(\vec{q})$, aussi appelée facteur de forme de la particule i , contient toutes les informations sur sa taille, sa forme et son orientation. L'intensité diffusée est le module au carré de l'amplitude :

$$I(\vec{q}) = \left| \sum_{i=1}^n \varphi_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \quad (1.10)$$

La longueur de cohérence du faisceau ($\simeq 1\mu\text{m}$) étant très inférieure aux dimensions de la zone éclairée ($\simeq 1\text{ cm} \times 0,3\text{ mm}$), l'intensité totale est la somme des intensités diffusées par des zones distinctes de l'échantillon. La caractérisation exacte de la position et de la taille de chacune des particules est impossible dans ces conditions. Elle n'est de toute façon pas essentielle à la compréhension des propriétés macroscopiques de l'échantillon. Une description statistique sur un ensemble de configurations spatiales et temporelles est suffisante.

$$I(\vec{q}) = \left\langle \left| \sum_{i=1}^n \varphi_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (1.11)$$

où $\langle \dots \rangle$ dénote la moyenne spatiale et temporelle.

Le calcul de l'intensité diffusée est très difficile dans le cas général car les configurations doivent tenir compte des couplages entre la taille, la forme, l'orientation et la position des particules voisines [Guinier, 1955]. Des simplifications doivent être faites pour calculer la diffusion.

1.3.2 Les approximations de découplage et de monodispersité locale

L'approximation de découplage

Cette approximation fait l'hypothèse que la distance entre les particules est indépendante de leurs morphologies (forme, taille, orientation). Dans les systèmes dilués cette approximation est correcte [Cabane, 1987].

$$I(\vec{q}) = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(\vec{q}) \varphi_i(\vec{q}) \rangle + \sum_{i \neq j, i=1, j=1}^n \langle \varphi_i(\vec{q}) \varphi_j(\vec{q}) \rangle \langle e^{i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \rangle \quad (1.12)$$

D'où la relation classique de A. Guinier et G. Fournet [Guinier, 1955] en faisant la moyenne sur la distribution de taille (forme et orientation) et en introduisant le facteur de structure ou fonction d'interférence $S(\vec{q})$, qui est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des positions des agrégats.

$$I(\vec{q}) = |\langle \varphi(\vec{q}) \rangle|^2 S(\vec{q}_{\parallel}) + \langle |\varphi(\vec{q})|^2 \rangle - |\langle \varphi(\vec{q}) \rangle|^2 \quad (1.13)$$

Le premier terme de l'intensité est le terme dit "cohérent". Il prend en compte les corrélations spatiales entre agrégats à travers le facteur de structure. Ses principales caractéristiques sont des pics d'interférence révélant un ordre entre particules voisines et un minimum d'intensité pour $q \rightarrow 0$. Le second terme, dit "incohérent", est une signature des fluctuations de formes, tailles et orientations des particules. Son maximum est localisé en $q_{\parallel} = 0$.

L'approximation de monodispersité locale

En pratique, l'approximation de monodispersité locale est souvent utilisée [Pedersen, 1994].

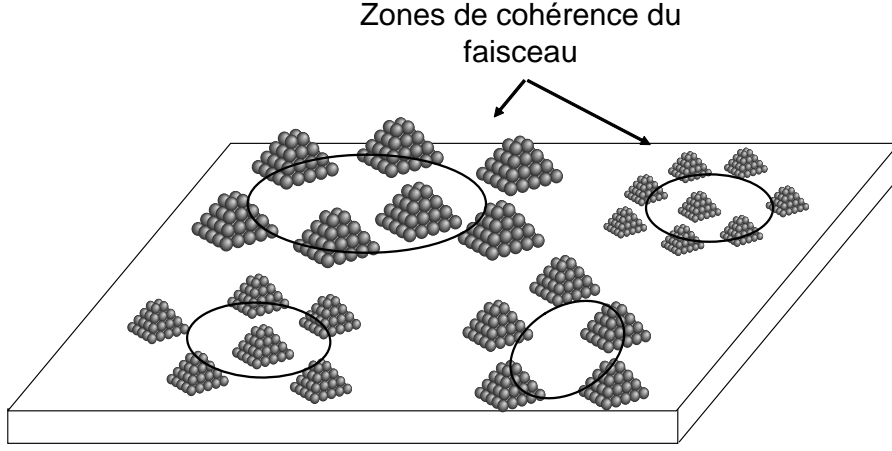


Figure 1.11: Hypothèse de l'approximation de monodispersité locale : des particules de taille identique sont disposées dans des zones spatiales de dimension supérieure à la longueur de cohérence du faisceau.

$$I(\vec{q}) = \langle |\varphi(\vec{q})|^2 S(\vec{q}_{\parallel}) \rangle \quad (1.14)$$

L'hypothèse sous-jacente à cette expression de l'intensité est qu'autour de chaque particule, les particules voisines sont de même taille. L'intensité diffusée est alors la somme, pondérée par la distribution de tailles, des intensités diffusées par des domaines de particules de tailles homogènes (figure 1.11). Cette hypothèse sur le système est très forte et ne se justifie que dans des cas très particuliers. Cependant cette expression est largement utilisée pour calculer l'intensité diffusée dans divers systèmes et permet en général d'obtenir des ajustements meilleurs qu'avec l'hypothèse de découplage. Elle est la signature de l'existence de corrélations entre les tailles et les séparations des particules voisines. Une analyse plus approfondie de ce problème général est proposée dans le cadre du modèle du paracristal.

1.4 Facteur de forme et facteur de structure

Dans le cadre des approximations de monodispersité locale ou de découplage, le facteur de forme et le facteur de structure doivent être calculés pour évaluer l'intensité diffusée.

1.4.1 Etude morphologique : le facteur de forme

Un des intérêts principaux de la technique de GISAXS est de pouvoir étudier la morphologie des nanoparticules [Renaud, 2003]. Cependant les conditions de croissance font que les systèmes sont denses et les ondes diffusées par les agrégats interfèrent ce qui entraîne un brouillage de l'information sur la morphologie. Toutefois dans les systèmes désordonnés de particules, à condition de mesurer l'intensité suffisamment loin dans l'espace réciproque ($2\pi/q \ll$ distance moyenne entre agrégats), les corrélations spatiales entre agrégats n'interviennent plus dans l'expression de l'intensité diffusée ($S(q) \rightarrow 1$). Elle dépend alors exclusivement de la forme des agrégats ($\langle |\varphi(\vec{q})|^2 \rangle$), d'où l'intérêt de réduire le fond diffus et d'avoir une grande dynamique de mesure (figure 1.12).

Introduction

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffusion (équivalente à l'approximation de Born), le facteur de forme d'une particule de densité électronique constante est la simple transformée de Fourier $\varphi_i(\vec{q})$ de la forme de la particule.

$$\varphi_i(\vec{q}) = \int_{V_i} e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (1.15)$$

Dans le cadre de la DWBA, le facteur de forme est la somme de 4 transformées de Fourier pondérées chacune par des coefficients (équation 1.8). Pour alléger les notations, le facteur de forme sera encore noté $\varphi_i(\vec{q})$. Pour des formes simples, l'intégrale se résout analytiquement, ou tout au moins se réduit à une intégrale à une dimension. Pour des formes plus complexes, un calcul numérique complet doit être fait ².

Pour caractériser des nanoparticules il y a trois critères essentiels : la forme, l'orientation et la taille. Une analyse simple des clichés de GISAXS permet d'évaluer la forme et l'orientation.

²Notons que tout polyèdre facetté présentant des arêtes a une transformée de Fourier soluble analytiquement quelque soit la complexité de sa forme [James, 1965].

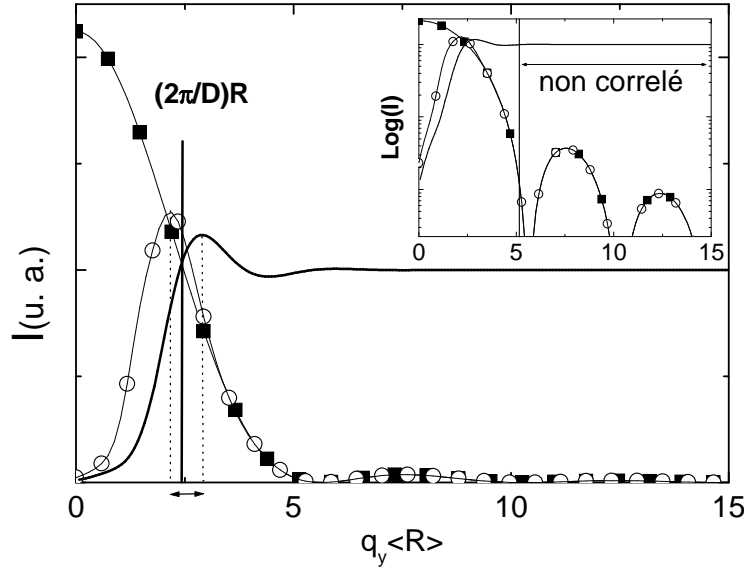


Figure 1.12: Intensité GISAXS (\circ) calculée dans le cadre de l'approximation de Born en fonction du transfert de moment $q_y \langle R \rangle$ ($\alpha_f = 0$). (\blacksquare), Module au carré du facteur de forme des agrégats (cylindres). (-), fonction d'interférence des agrégats (système désordonné) pour une distance moyenne $D=2,4\langle R \rangle$. Notons que les maxima du GISAXS et de la fonction d'interférence sont décalés, ce qui traduit l'importance d'une analyse détaillée de l'intensité diffusée pour évaluer correctement la distance entre agrégats. En encart, les mêmes fonctions sont représentées sur une échelle logarithmique. A grands q , la fonction d'interférence est constante et donc l'intensité ne dépend que de la forme des agrégats.

- La symétrie du cliché de diffusion en fonction de l'orientation ω de l'échantillon révèle les propriétés de symétrie de la forme des nanoparticules [Rauscher et al., 1999].
- L'existence de tiges de diffusion démontre la présence de facettes.
- Si le système est polydisperse et désordonné, l'analyse asymptotique de l'intensité permet d'évaluer la morphologie [Revenant et al., 2004].

Les informations sur les dimensions sont plus difficiles à obtenir sans faire une analyse détaillée. Toutefois dans le cas monodisperse, la présence de minima d'intensité donne des informations précises sur la taille des agrégats. Explicitons ces considérations dans le cas de formes géométriques simples en calculant l'intensité diffusée dans le cadre de la DWBA. La figure 1.13 montre des cartes de diffusion dans le plan (q_y, q_z) pour différentes formes de

particules et pour un angle d'incidence égal à l'angle critique ($\alpha_i = \alpha_c$). Tous

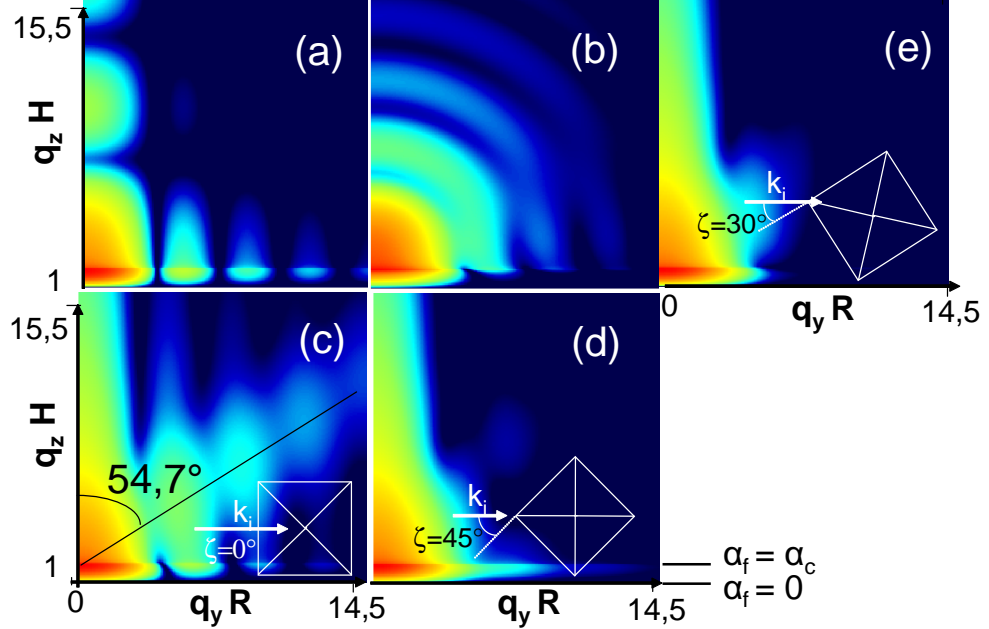


Figure 1.13: facteurs de forme calculés dans le cadre de l'approximation DWBA pour différentes formes d'agrégats. (a) Cylindre. (b) Sphère complète. (c) Pyramide à base carrée complète avec le faisceau aligné parallèlement aux facettes ($\xi = 0^\circ$). (d) Identique à (c) mais avec $\xi = 45^\circ$, et (e) identique à (c) mais avec $\xi = 30^\circ$. L'intensité est représentée avec la même échelle (logarithmique) pour tous les clichés.

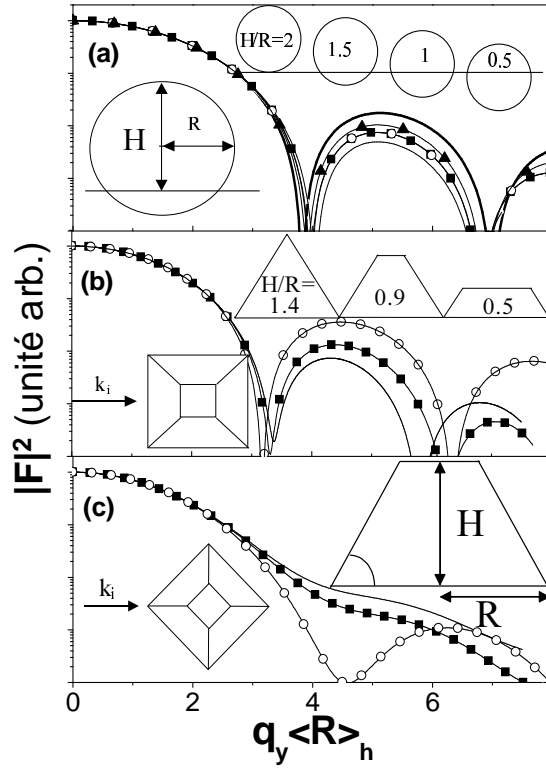
les clichés présentent un maximum localisé à l'angle d'émergence $\alpha_f = \alpha_c$ (pic de Yoneda [Yoneda, 1963]). Indépendamment de cette caractéristique commune, les clichés GISAXS ont des traits spécifiques liés à la forme des agrégats considérés. Pour un cylindre, le cliché est composé de lobes de diffusion bien séparés dans les directions perpendiculaire et parallèle à la surface. Pour une sphère complète, l'intensité diffusée forme des arcs avec des rebonds moins prononcés que pour un cylindre. Pour une pyramide complète à base carrée, la diffusion est anisotrope. Prenons le cas d'une pyramide exposant des facettes (111). Si le faisceau incident est parallèle aux facettes on observe des tiges de diffusion à $54,7^\circ$ par rapport à la normale à la surface, angle qui correspond à l'angle des facettes avec la normale à la surface. Après une rotation de l'échantillon de 45° , la diffusion ne montre plus de tiges intenses.

Une analyse rapide des clichés de GISAXS permet ainsi d'évaluer la forme des agrégats.

Analyse quantitative simple

Dans le cas faiblement polydisperse et désordonné, l'intensité diffusée présente des minima bien marqués dont les positions dépendent de la forme et de la taille des particules (figure 1.14). Pour des formes telles qu'un cylindre

Figure 1.14: Module au carré (échelle logarithmique) du facteur de forme calculé en BA en fonction de $q_y \langle R \rangle_h$ pour $q_x = q_z = 0$. $\langle R \rangle_h$ est la moyenne sur la hauteur h du rayon des agrégats. (a) Agrégats isotropes. Trait épais, cylindre; (\blacktriangle), sphère avec $H/R=1,5$; (\circ), $H/R = 2$; (\blacksquare), $H/R = 1$; ligne, $H/R = 0,5$. (b) Pyramide avec le faisceau aligné parallèlement aux facettes. (-), $H/R=1,4$; (\blacksquare), $H/R=0,9$; (\circ), $H/R=0,5$. (c) Identique à (b) mais avec le faisceau alignés à 45° .



ou une sphère le facteur de forme s'exprime à l'aide des fonctions de Bessel dans le plan parallèle à la surface. Le premier zéro est localisé en $q_y \langle R \rangle_h \sim 3,9$ où $\langle R \rangle_h$ est la valeur moyenne du rayon de l'agrégat intégré sur sa hauteur. Pour des formes pyramidales ou parallélépipédiques (faisceau parallèle aux facettes) le facteur de forme s'exprime à l'aide de la fonction sinus cardinal et donc le premier zéro est localisé en $q_y \langle R \rangle_h \sim 3,3$. La position de ces mi-

nima étant relativement bien définie, elle est un bon critère pour évaluer la taille des agrégats. La distribution de taille des agrégats est toutefois large dans les systèmes que nous avons étudiés à cause des processus aléatoires inhérents à la croissance par épitaxie par jet moléculaire. L'effet principal de cette distribution sur les clichés de GISAXS est un lissage de l'intensité (figure 1.15). En l'occurrence, les minima d'intensité ne sont plus visibles dès

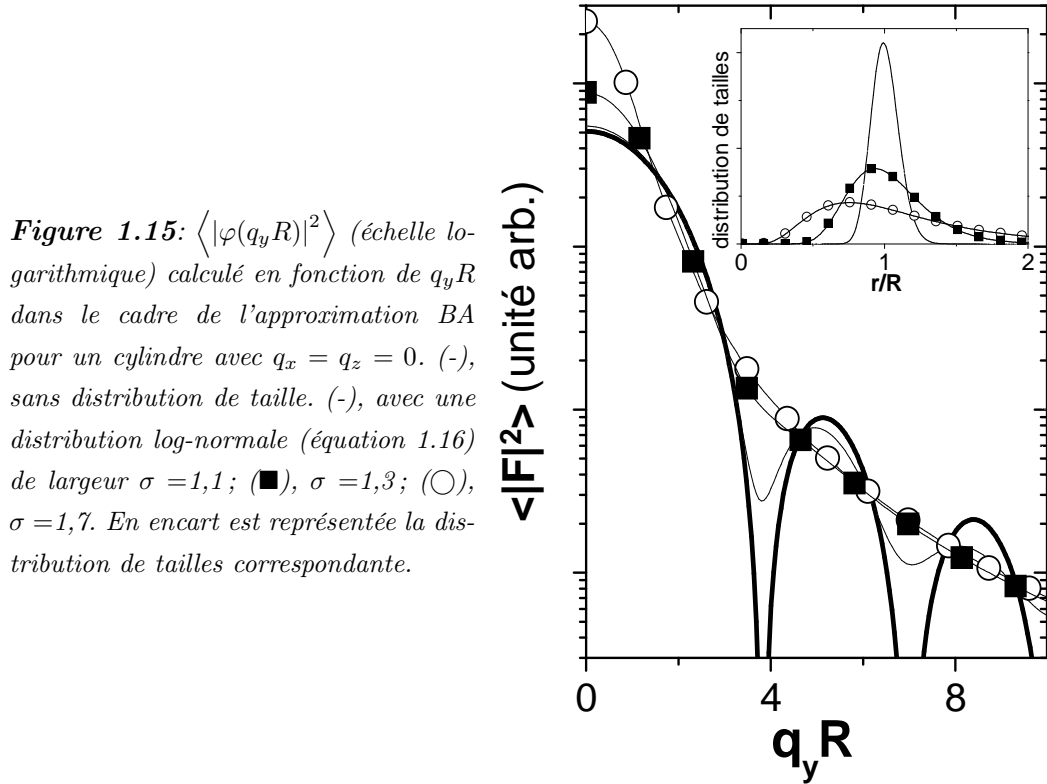


Figure 1.15: $\langle |\varphi(q_y R)|^2 \rangle$ (échelle logarithmique) calculé en fonction de $q_y R$ dans le cadre de l'approximation BA pour un cylindre avec $q_x = q_z = 0$. (-), sans distribution de taille. (---), avec une distribution log-normale (équation 1.16) de largeur $\sigma = 1,1$; (---), $\sigma = 1,3$; (○), $\sigma = 1,7$. En encart est représentée la distribution de tailles correspondante.

que la distribution s'élargit. Pour décrire la distribution de taille nous avons choisi la loi de probabilité log-normale.

$$P(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\ln(\sigma)}} e^{-\frac{\ln(x/X)}{2\ln(\sigma)}} \quad (1.16)$$

où X est la valeur centrale et le second moment normalisé $\Delta^2 = \frac{1}{4}(e^{\ln(\sigma^2)} - 1) \sim (\sigma - 1)^2$ au premier ordre.

Si les minima et rebonds d'intensité ne sont plus visibles, la décroissance de l'intensité est monotone et tend asymptotiquement vers une loi de décrois-

sance en q^{-n} , où n ne dépend que de la forme des agrégats (figure 1.16). Cette

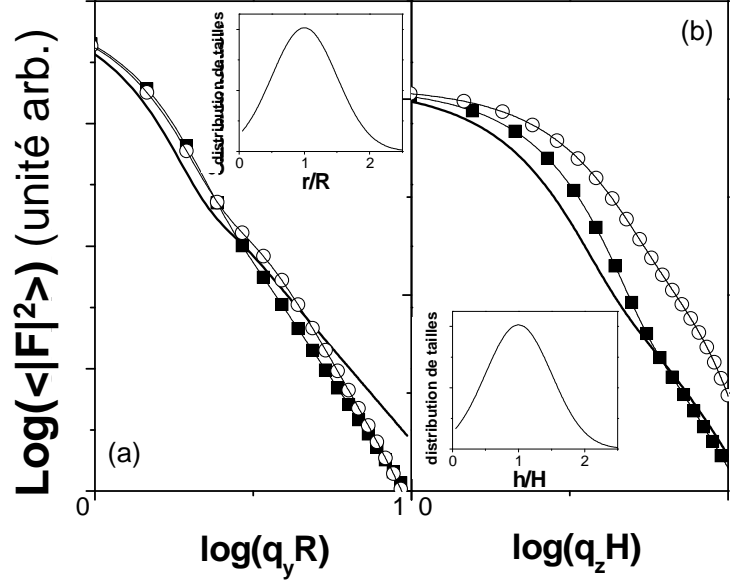


Figure 1.16: $\text{Log}(\langle |\varphi(q_y R)|^2 \rangle)$ est calculé dans le cadre de l'approximation BA (a) en fonction de $\text{Log}(q_y R)$ pour $\alpha_f = \alpha_c$ et (b) en fonction de $\text{Log}(q_z H)$ à la position du pic d'interférence. (—), cylindre avec $H/R=1$; (■), hémisphère de rayon $R=1$ nm; (○), pyramide d'arête à la base $R=1$ nm, $H/R=0.9$ et $\xi = 0^\circ$. En encart de (a) et respectivement (b) les distributions de largeurs et de hauteurs sont représentées ($\sigma=1,7$). Des résultats similaires ont été obtenus dans le cadre de l'approximation DWBA.

loi est appelée en diffusion centrale, limite de Porod [Porod, 1982]. Nous avons montré [Revenant et al., 2004] que dans la géométrie du GISAXS, $n=3$ pour un cylindre et $n=4$ pour une sphère dans la direction parallèle à la surface. Ainsi, pourvu que les données puissent être obtenues suffisamment loin dans l'espace réciproque ($q_y R$ ou $q_z H \gg 2\pi$), les asymptotes dans les directions parallèle et perpendiculaire sont caractéristiques de la forme des particules. Cependant si ces analyses simples permettent de tirer des informations pertinentes sur les agrégats, certaines caractéristiques telles que la largeur de la distribution de taille ne peuvent être obtenues que grâce à une analyse quantitative plus approfondie. En outre la limite asymptotique est parfois non mesurable (agrégats trop petits, signal trop faible ou présence d'un bruit de fond). Nous avons donc développé une analyse quantitative

dont le but est d'ajuster les paramètres morphologiques du dépôt (forme, taille, distribution de taille, orientation, distance...) à partir de coupes sur des clichés de GISAXS.

1.4.2 La fonction d'interférence

Le calcul de la fonction d'interférence s'appuie sur une modélisation de l'arrangement des particules. Trois cas peuvent être distingués.

- L'ordre est à longue portée et est modélisé par un réseau.
- L'ordre est à courte portée et est modélisé par une fonction de corrélation de paire entre particules.
- L'ordre est à moyenne portée et est modélisé par un modèle de désordre cumulatif : le paracristal.

Le cristal bidimensionnel

Dans les systèmes ordonnés à 2D la description de l'arrangement des agrégats peut se faire au moyen d'un réseau régulier caractérisé par deux vecteurs de base (\vec{a}, \vec{b}) et par l'angle γ entre les deux. Les nœuds de l'espace réciproque sont donnés par les vecteurs de base : (\vec{a}^*, \vec{b}^*)

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{n}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{n})} \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{n}}{\vec{b} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{n})}\end{aligned}\tag{1.17}$$

\vec{n} étant le vecteur unitaire normal à la surface. Pour un réseau bidimensionnel, l'espace réciproque n'est donc pas constitué de pics de Dirac, mais de tiges de diffusion perpendiculaires à la surface (figure 1.17). Interprétons dès à présent un cliché GISAXS d'agrégats ordonnés avec la construction d'Ewald (figures 1.18 et 1.17). Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire à l'arrangement des particules, les tiges de diffusion sont tangentes à la sphère d'Ewald et symétriques par rapport à la tige spéculaire. Si le réseau

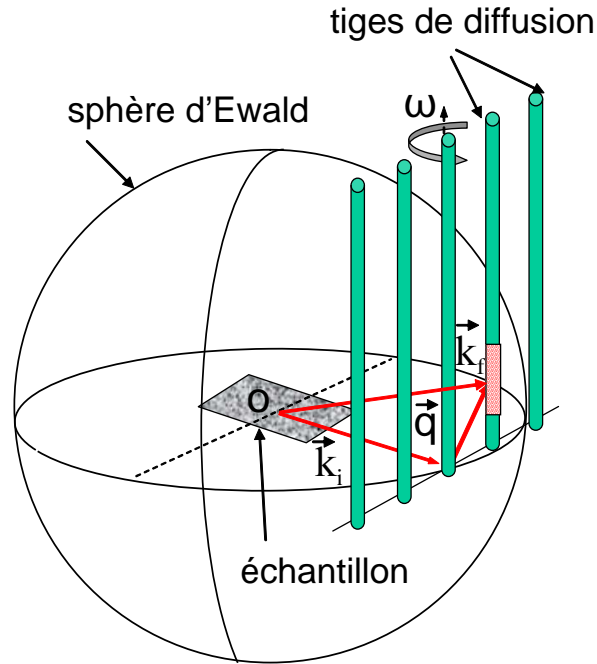


Figure 1.17: Représentation schématique à 3D de la sphère d'Ewald et des tiges de diffusion d'un réseau 2D.

est tourné de quelques degrés, le cliché devient asymétrique. D'un côté du cliché les tiges de diffusion percent la sphère d'Ewald hors du plan ; de l'autre côté les tiges disparaissent. Les tiges de diffusion sont généralement élargies par divers type de "défauts" tels que la taille finie du réseau, la longueur de cohérence du faisceau incident ou toute faute altérant la périodicité du réseau. La modélisation se fait soit dans l'espace réel en tronquant le cristal ou en le multipliant par une fonction "forme", soit dans l'espace réciproque en convoluant les tiges de diffusion par une fonction susceptible de reproduire leurs formes expérimentales (lorenzienne, gaussienne, pseudo-voigt...).

La fonction de corrélation de paire

Les processus de nucléation/croissance aléatoires inhérents à la croissance classique de nanoparticules par épitaxie par jet moléculaire se traduisent par un ordre à courte distance entre agrégats. Calculons la fonction d'interférence. Soit $dP(\vec{r}_{\parallel})$ le nombre de particules par unité de surface situées à

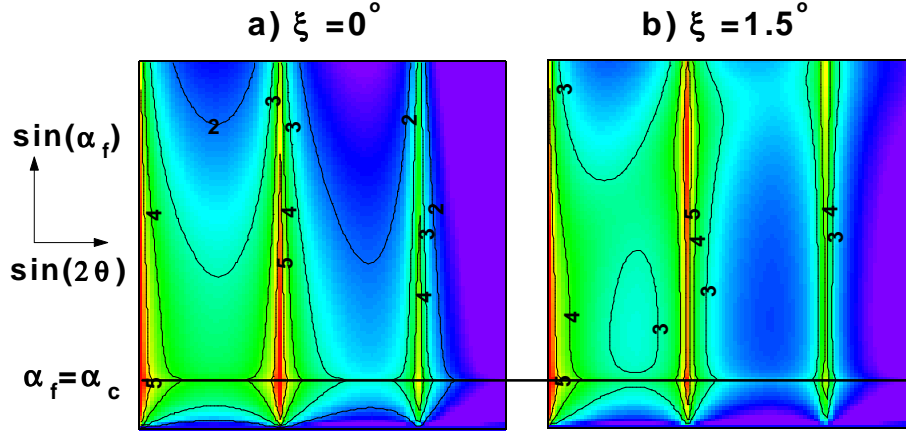


Figure 1.18: Clichés GISAXS simulés d'un réseau carré de paramètre de maille 10 nm et de longueur de cohérence de 200 nm. La longueur d'onde est de 0,1 s. Les angles de diffusion sont $0 \leq 2\theta_f \leq 1,5^\circ$ et $0 \leq \alpha_f \leq 1,5^\circ$. a) $\xi = 0$, les tiges de diffusion sont tangentes à la sphère d'Ewald. b) $\xi = 1,5^\circ$, les tiges de diffusion percent la sphère d'Ewald hors du plan. L'intensité est représentée sur une échelle logarithmique (base 10) en couleur (contours noirs : isovalues).

une distance \vec{r}_{\parallel} d'une particule origine. Dans les milieux désordonnés cette probabilité tend vers la densité moyenne de particules ρ_s quand $|\vec{r}_{\parallel}|$ est grand devant la distance moyenne entre particules. On peut donc écrire :

$$dP(\vec{r}_{\parallel}) = \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (1.18)$$

où $g(\vec{r}_{\parallel})$ est appelée fonction de corrélation de paires réduite. La fonction d'autocorrélation de la position des particules s'écrit en incluant la particule "origine" :

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s g(\vec{r}_{\parallel}) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (1.19)$$

Comme $g(\vec{r}_{\parallel}) \rightarrow 1$ quand $|\vec{r}_{\parallel}| \rightarrow \infty$, on peut extraire la partie oscillante de $g(\vec{r}_{\parallel})$:

$$z(\vec{r}_{\parallel}) = \delta(\vec{r}_{\parallel}) + \rho_s d^2 \vec{r}_{\parallel} + \rho_s (g(\vec{r}_{\parallel}) - 1) d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (1.20)$$

La fonction d'interférence est la transformée de Fourier à 2D de la fonction d'autocorrélation :

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = 1 + \rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel}) + \rho_s \int_V (g(\vec{r}_{\parallel}) - 1) e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^2 \vec{r}_{\parallel} \quad (1.21)$$

Dans la suite le terme $\rho_s \delta(\vec{q}_{\parallel})$ localisé sur la tige spéculaire a été exclu n'étant, en général, pas mesuré en GISAXS car caché en partie par le puits. Pour un milieu homogène et isotrope, les fonctions d'interférence et de corrélation de paire ne dépendent que des modules de \vec{q}_{\parallel} et \vec{r}_{\parallel} :

$$S(q_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho_s \int_0^{\infty} (g(r_{\parallel}) - 1) J_0(q_{\parallel}r_{\parallel}) r_{\parallel} dr_{\parallel} \quad (1.22)$$

et réciproquement :

$$g(r_{\parallel}) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho_s} \int_0^{\infty} (S(q_{\parallel}) - 1) J_0(q_{\parallel}r_{\parallel}) q_{\parallel} dq_{\parallel} \quad (1.23)$$

Comme la fonction d'interférence s'exprime en fonction de $g(r_{\parallel})$ le calcul de l'intensité dépend de l'évaluation de cette dernière. Cette approche a été employée pour simuler la croissance d'agrégats de palladium sur MgO(001) en modélisant la fonction de corrélation de paire par une fonction *ad hoc* obtenue à partir d'images MET de dépôts.

Un modèle de désordre cumulatif : le paracristal

La théorie du paracristal a été développée par Hosemann [*Hosemann & Bagchi, 1962*]. Le type de désordre rencontré dans un réseau régulier conserve l'ordre à longue distance. Au contraire dans le modèle du paracristal, l'ordre est à courte distance, ou plutôt le désordre se propage de proche en proche. Ce modèle permet de faire le lien entre un réseau régulier et une structure désordonnée à partir de considérations statistiques.

Examinons le cas du paracristal 1D (figure 1.19) [*Guinier, 1963*]. La fonction de corrélation de paire de la position des particules, $g(x)$, est construite de proche en proche connaissant la loi de probabilité $p(x)$ de la distance x entre deux particules voisines. Elle obéit aux conditions :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1 \quad (1.24)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} xp(x) dx = D \quad (1.25)$$

où D est la distance moyenne entre deux noeuds adjacents du paracristal. Après avoir positionné une particule origine en A_0 et une seconde en A_1 à

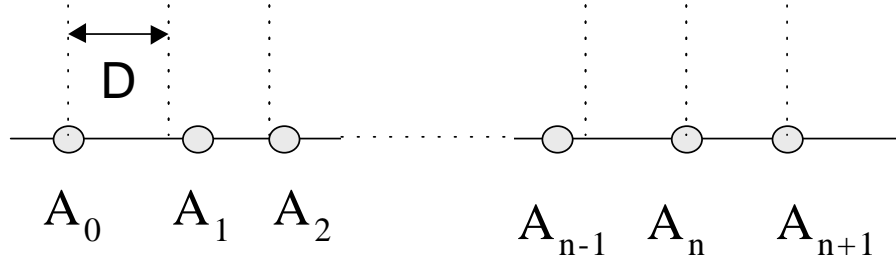


Figure 1.19: Modèle du paracristal 1D.

une distance x avec une probabilité $p(x)$, la probabilité $p_2(y)$ d'en placer une troisième A_2 à la distance y de la première résulte de la probabilité d'avoir une distance x entre la première et la seconde et une distance $y - x$ entre la seconde et la troisième. En intégrant sur toutes les distances intermédiaires x , on obtient finalement :

$$p_2(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) p(y-x) dx \quad (1.26)$$

$p_2(y)$ est par définition le produit de convolution $p \otimes p(y)$. En généralisant le raisonnement précédent :

$$g(x) = \delta(x) + p(x) + p \otimes p(x) + p \otimes p \otimes p(x) + \dots \quad (1.27)$$

La fonction d'interférence s'obtient par transformée de Fourier de l'équation 1.27.

$$S(q) = 1 + P(q) + P(q) \cdot P(q) + P(q) \cdot P(q) \cdot P(q) + \dots \quad (1.28)$$

où $P(q)$ est la transformée de Fourier de $p(x)$. Pour poursuivre le calcul, il est nécessaire de choisir une loi de probabilité. Prenons le cas d'une loi

gaussienne :

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\omega} e^{-\frac{(x-D)^2}{2\omega^2}} \\ P(q) &= e^{-\frac{q^2\omega^2}{2}} e^{iqD} \end{aligned} \quad (1.29)$$

En considérant également les particules sur l'axe des x négatifs, on tire une expression analytique de la fonction d'interférence :

$$S(q) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\frac{q^2\omega^2}{2}} \cos(nqD) = \frac{1 - e^{-q^2\omega^2}}{1 + e^{-q^2\omega^2} - 2e^{-\frac{q^2\omega^2}{2}} \cos(qD)} \quad (1.30)$$

Les résultats obtenus pour un désordre de type gaussien avec différents rap-

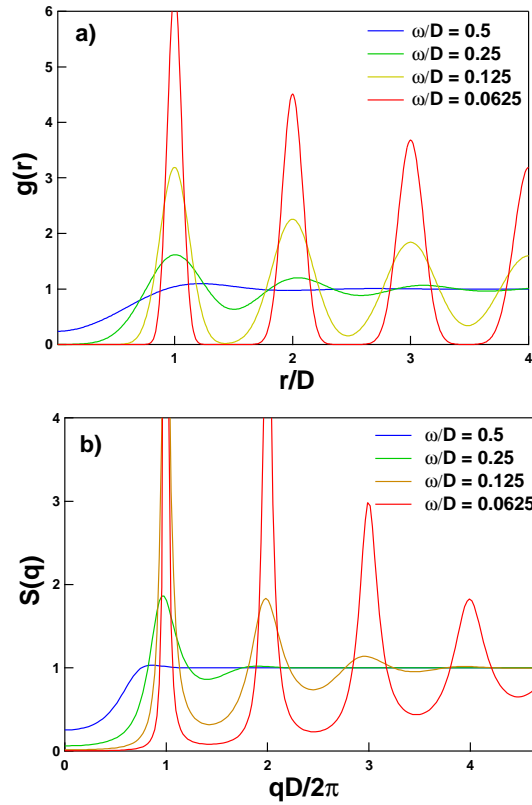
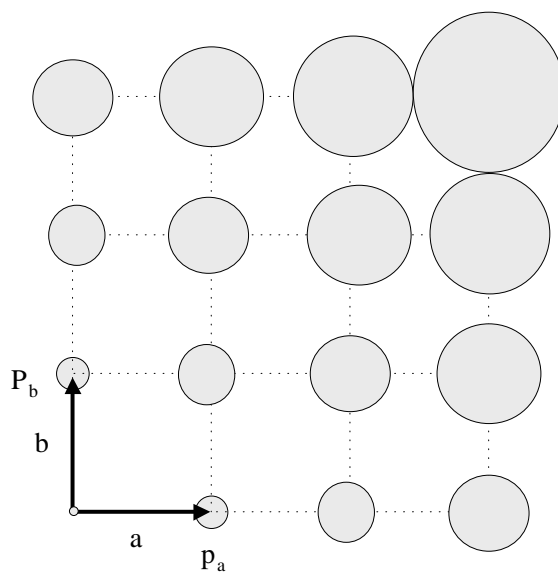


Figure 1.20: Fonctions de corrélation de paire et d'interférence pour un paracristal 1D gaussien. Différents paramètres $\frac{\omega}{D}$ illustrent l'influence du désordre paracristallin sur la largeur des pics.

port $\frac{\omega}{D}$ sont donnés figure 1.20. L'élargissement des pics de diffraction avec

le rapport $\frac{\omega}{D}$ reflète la transition entre un réseau ordonné et un réseau désordonné. Le paracristal à deux dimensions est construit sur le même principe en superposant deux paracrystaux 1D (figure 1.21). Dans le cas dit idéal, les deux axes sont découplés. La fonction d'interférence est alors le simple produit des fonctions d'interférence de chacun des deux paracrystaux.

Figure 1.21: Représentation schématique d'un paracristal 2D. Les aires grisées sont des zones où la probabilité de trouver un agrégat est maximale.



1.5 Conclusion

La technique de GISAXS est sensible aux hétérogénéités de densité électronique à l'échelle nanométrique. Sa grande sensibilité à la surface en fait une technique adaptée à l'étude des mécanismes de croissance d'agrégats sur un substrat. La théorie DWBA permet d'analyser les données de GISAXS en traitant les effets de diffusion multiple sur le substrat en conditions d'incidence et d'émergence rasantes. La principale difficulté provient de la modélisation de l'arrangement spatial des particules. Dans le cas général de milieux désordonnés polydisperses et denses il n'existe pas d'expression simple de l'intensité diffusée. L'analyse est fondée soit sur un découplage entre la forme et la position des particules, soit sur des domaines incohérents d'agrégats de tailles homogènes. La validité de ces approximations conditionne la pertinence de l'analyse et donc l'incertitude sur les paramètres dimensionnels qui en découlent. Si les agrégats sont ordonnés, le calcul de la diffusion se fait en modélisant l'arrangement soit par un réseau régulier, soit par un modèle de désordre cumulatif tel celui du paracristal. L'ensemble des points illustrés dans ce chapitre est à l'origine d'un programme de simulation et d'ajustement de données GISAXS [*Lazzari, 2002*] disponible sur le site internet de l'ESRF³.

³www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/IsGISAXS/

CHAPITRE 2

Modélisation de la diffusion par un paracristal 1D d'objets corrélés

2.1 Introduction

Caractériser un système désordonné nécessite de pouvoir décrire statistiquement l'arrangement et la nature des objets qui le composent. Dans le cas des cristaux faiblement désordonnés, la mesure intégrée de l'intensité des pics de Bragg permet d'appliquer les méthodes standard de la cristallographie et de remonter à la densité électronique. Cette procédure permet de s'affranchir du désordre et de n'analyser que la structure parfaite. Pour les systèmes fortement désordonnés, cette méthode n'est pas applicable et des informations structurales peuvent être extraites en analysant la diffusion diffuse ("incohérente"). De ce fait la distinction entre diffusion "cohérente" et "incohérente" dans ces systèmes est quelque peu arbitraire et il est utile que toute la diffusion soit analysée. Les premières études de désordre dans les cristaux ont porté sur les fautes d'empilement dans les métaux [*Landau, 1937*]. Aujourd'hui des structures artificielles ordonnées telles que les multicouches [*Fullerton et al., 1992*] ou encore les nanostructures auto-organisées [*Kern et al.,*

1991] nécessitent une approche similaire. L'interdiffusion, la qualité des interfaces, l'homogénéité de la taille des agrégats, la qualité cristalline sont autant de paramètres de désordre qui conditionnent les propriétés physiques de ces matériaux et qu'il faut donc caractériser.

Dans la théorie générale de la diffusion des rayons X, le désordre cristalllographique est divisé en deux catégories : le désordre de substitution et le désordre de position [Guinier, 1955; Warren, 1990]. Le premier considère des variations du facteur de diffusion en chaque site du réseau, élément chimique, orientation de la molécule... Le second décrit un écart à la position attendue dans un cristal parfait. Si cet écart est décorrélé de site en site on parle de désordre de première espèce. Celui-ci conserve l'ordre à longue distance. L'exemple le plus connu est l'analyse Debye-Waller des vibrations thermiques d'un cristal. Le désordre de position dit de seconde espèce se traduit par une perte de l'ordre à longue distance. Jusqu'à maintenant deux modèles simples, le "réseau perturbé" [Welberry et al., 1980; Welberry, 1985] et le "paracristal" [Hosemann, 1951; Hosemann & Bagchi, 1962] ont été développés pour décrire ce type de désordre dans le cadre de la diffusion des rayons X. Le résultat le plus important est un élargissement croissant des pics de diffraction avec l'angle de diffusion. Si ces deux modèles sont bien définis à une dimension, le même problème à deux ou trois dimensions est beaucoup plus ardu et constitue pour la physique statistique un champ actif de recherche [Ziman, 1979]. Le cas unidimensionnel peut néanmoins être instructif pour interpréter qualitativement le signal de diffusion aux dimensions supérieures. En outre pour un désordre de nature unidimensionnelle, tel que celui rencontré dans l'empilement de couches [Hendricks et al., 1942], les marches d'une surface vicinale [Croset et al., 1997; Croset et al., 1998] ou les chaînes de polymères, ce modèle est adéquat.

L'objectif de ce travail est donc de décrire statistiquement l'arrangement unidimensionnel d'objets et d'en déduire le signal de diffusion de façon analytique. Le modèle du paracristal à une dimension est généralisé et le signal de diffusion calculé en positionnant sur les nœuds du paracristal des objets

corrélés de site en site. Un modèle de corrélation de taille (taille, orientation, composition chimique...) entre premiers voisins dit corrélation Taille-Taille, ainsi qu'un modèle couplant la taille et la distance entre premiers voisins dit couplage Taille-Distance sont étudiés. Dans le premier cas une transition continue est obtenue depuis l'absence de corrélation de taille entre voisins (dite approximation de découplage, dont l'acronyme anglais est DA pour *Decoupling Approximation* [Kotlarchyc et al., 1983]) jusqu'à une corrélation à grande distance conduisant à des domaines d'objets monodisperses (Approximation de monodispersité locale, dont l'acronyme anglais est LMA pour *Local Monodisperse Approximation* [Pedersen, 1994; Pedersen et al., 1997]). Le second modèle permet de prendre en compte les effets de volume d'exclusion dans le signal de diffusion. En outre il permet de décrire des phénomènes d'agrégation sélective d'objets dépendant de leurs tailles. Une attention toute particulière a été portée sur le signal de diffusion près de l'origine du réseau réciproque, révélant les fluctuations de densité électronique. Il est suggéré que les approximations utilisées dans la littérature, DA et LMA nécessitent une discussion plus approfondie.

2.2 Intensité diffusée par un paracristal d'objets corrélés : théorie générale

2.2.1 Fonction d'autocorrélation et diffusion diffuse

La description du désordre dans le cadre du modèle du paracristal se fait à partir de méthodes statistiques [Lapujoulade, 1981]. Considérons selon l'axe Ox une chaîne unidimensionnelle d'objets A_n , chacun indicé par un entier n . L'objet A_n se caractérise par une densité linéique de diffusion $\mathcal{F}(x, R_n)$ qui dépend d'un paramètre R_n , tel que sa taille, ceci n'étant pas restrictif. R_n est un paramètre qui suit une loi de probabilité $p(R_n)$ correspondant par exemple à une distribution de tailles. La fonction d'autocorrélation $z(x)$ de la chaîne s'obtient pas à pas en connaissant (i) la distribution statistique

$\mathcal{P}(x_n/[R_0, \dots, R_n])$ de la distance au premier voisin $x_n = (x_{A_n} - x_{A_{n-1}})$ et en particulier sa dépendance en fonction de la nature des objets précédents sur la chaîne (R_0, \dots, R_n) ainsi que (ii) la loi de probabilité $p(R_0, \dots, R_n)$ d'avoir une séquence (R_0, \dots, R_n) . La formule des probabilités totales [Ouvrard, 1998] donne :

$$p(R_0, \dots, R_n) = p(R_0)p(R_1/R_0) \dots p(R_n/[R_0, \dots, R_{n-1}]), \quad (2.1)$$

où $p(R_n/[R_0, \dots, R_{n-1}])$ est la loi de probabilité conditionnelle d'avoir R_n connaissant la séquence (R_0, \dots, R_{n-1}) .

Construisons une représentation de la chaîne, le choix du nœud origine étant arbitraire. Sur ce site est choisi un objet A_0 de taille R_0 avec une probabilité $p(R_0)$. Ensuite est tiré son premier voisin A_1 , caractérisé par une taille R_1 avec une probabilité $p(R_1/R_0)$. Il est disposé à une distance x suivant une loi de probabilité $\mathcal{P}(x/[R_0, R_1])$. Le troisième objet A_2 est à une distance y de A_0 . La loi de probabilité de sa position est donnée par le produit de la probabilité d'avoir une distance x entre A_0 et A_1 (connaissant leur tailles respectives) *i.e.* $\mathcal{P}(x/[R_0, R_1])$ par celle d'avoir une distance $y-x$ entre A_1 et A_2 (connaissant les tailles A_0, A_1 et A_2 *i.e.* $\mathcal{P}((y-x)/[R_0, R_1, R_2])$), intégrée sur toutes les distances intermédiaires x . La loi de probabilité résultant de cette opération n'est rien d'autre que le produit de convolution des deux lois de probabilité. Il s'ensuit que la fonction d'autocorrélation par objet pour $x > 0$, notée $z_+(x)$, se construit de site en site en généralisant le raisonnement précédent aux objets A_0, \dots, A_n et en intégrant sur les distributions de tailles :

$$\begin{aligned} z_+(x) &= \int p(R_0) \mathcal{F}(x, R_0) \otimes \mathcal{F}(-x, R_0) \otimes \delta(x) dR_0 \\ &+ \iint p(R_0, R_1) \mathcal{F}(x, R_0) \otimes \mathcal{F}(-x, R_1) \otimes \mathcal{P}(x/[R_0, R_1]) dR_0 dR_1 \\ &+ \iiint p(R_0, R_1, R_2) \mathcal{F}(x, R_0) \otimes \mathcal{F}(-x, R_2) \\ &\otimes \mathcal{P}(x/[R_0, R_1]) \otimes \mathcal{P}(x/[R_0, R_1, R_2]) dR_0 dR_1 dR_2 + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

où \otimes désigne le produit de convolution. La fonction d'autocorrélation $z(x)$ s'obtient en ajoutant la contribution des objets localisés sur la partie négative

de l'axe Ox , notée $z_-(x)$:

$$z(x) = z_0 + z_+(x) + z_-(x) \quad (2.3)$$

Par symétrie $z_-(x) = z_+(-x)$ et z_0 est un terme constant relié à la valeur moyenne de la longueur de diffusion. L'intensité diffusée s'obtient par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de l'équation 2.3 :

$$I(q) = z_0\delta(q) + Z_+(q) + Z_-(q) \quad (2.4)$$

où q est la coordonnée dans l'espace réciproque, et $Z_-(q) = Z_+^*(q)$, le symbole $*$ désignant le complexe conjugué. Le facteur de forme des objets $F(q, R_n)$ est par définition la transformée de Fourier de la longueur de diffusion des objets :

$$F(q, R_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(x, R_n) e^{iqx} dx \quad (2.5)$$

La transformée de Fourier de la loi de probabilité de la distance inter-site est :

$$P(q/[R_0, \dots, R_n]) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x/[R_0, \dots, R_n]) e^{iqx} dx \quad (2.6)$$

L'intensité diffusée s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} I(q) &= z_0\delta(q) + \int p(R_0) |F(q, R_0)|^2 dR_0 \\ &+ \iint p(R_0, R_1) F(q, R_0) F^*(q, R_1) P(q/[R_0, R_1]) dR_0 dR_1 \\ &+ \iiint p(R_0, R_1, R_2) F(q, R_0) F^*(q, R_2) \\ &\times P(q/[R_0, R_1]) P(q/[R_0, R_1, R_2]) dR_0 dR_1 dR_2 + \dots + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (2.7)$$

où c.c. symbolise la partie complexe conjugué de tous les termes exceptés les deux premiers. Le terme $z_0\delta(q)$ n'est pas sensible aux objets mais uniquement à la taille de la chaîne. Dans la suite, seule la partie oscillante de $z(x)$ qui contient l'information structurale sur le système, sera étudiée.

2.2.2 Fonctions d'interférences partielle et totale

Des informations statistiques sur la distribution des nœuds peuvent être obtenues dans le cadre de ce modèle. Il suffit de remplacer le facteur de forme des objets, $\mathcal{F}(x, R)$, par 1 dans les équations 2.2-2.3 et 2.7. Sont obtenues la fonction de corrélation de paires $g(x)$ et par transformée de Fourier la fonction d'interférence totale $S(q)$. $g(x)$ est proportionnelle à la densité de probabilité de trouver deux objets séparés par une distance x , quelles que soient leurs tailles. On peut accéder aussi aux fonctions de corrélation de paires partielles $g_{\ell m}(x)$. Elles donnent la probabilité de trouver deux objets de taille R_m et R_ℓ séparés d'une distance x . En s'appuyant sur la définition de Faber-Ziman de la fonction d'interférence partielle [Waseda, 1980], on peut exprimer l'intensité diffusée grâce aux fonctions d'interférence partielles $S_{\ell m}(q)$.

$$\begin{aligned} I(q) &= z_0 \delta(q) + \Phi_0(q) \\ &+ \iint p(R_\ell) p(R_m) F(q, R_\ell) F^*(q, R_m) S_{\ell m}(q) dR_\ell dR_m \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\Phi_0(q) = \langle |F(q, R)|^2 \rangle - |\langle F(q, R) \rangle|^2 \quad (2.9)$$

$$S_{\ell m}(q) = 1 + \rho_s \int [g_{\ell m}(x) - 1] e^{iqx} dx \quad (2.10)$$

$\delta(q)$ étant le symbole de Kronecker, $\langle \dots \rangle$ la valeur moyenne sur la loi de distribution de taille et ρ_s la densité linéique d'objets. En comparant avec l'équation 2.7 :

$$\begin{aligned} S_{\ell m}(q) &= 1 + \frac{1}{p(R_\ell)p(R_m)} p(R_\ell, R_m) P(q/[R_\ell, R_m]) \\ &+ \int p(R_\ell, R, R_m) P(q/[R_\ell, R]) P(q/[R_\ell, R, R_m]) dR \\ &+ \iint p(R_\ell, R, R', R_m) P(q/[R_\ell, R]) P(q/[R_\ell, R, R']) \\ &\times P(q/[R_\ell, R, R', R_m]) dR dR' + \dots + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Comme $S_{\ell m}(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 1$, $I(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \langle |F(q, R)|^2 \rangle$. Ceci traduit le fait que la diffusion à grand transfert de moment dans les systèmes désordonnés ne

dépend que de la forme des objets et non de leur arrangement. C'est une conséquence de la perte de l'ordre à longue distance.

2.3 Effets des corrélations sur la diffusion diffuse

Après cette introduction générale posant les bases de l'analyse, différents cas de corrélations spatiales entre objets sont introduits et résolus analytiquement. Une méthode pour calculer les intégrales multiples de l'équation 2.7 est proposée en s'appuyant sur les résultats des séries géométriques qui sont donnés dans l'annexe B. Deux formes simples et naturelles d'objets à une dimension sont considérées :

(i) L'objet ponctuel :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(x, R) &= A2R\delta(x) \\ F(q, R) &= A2R\end{aligned}\tag{2.12}$$

(ii) Le bâtonnet (segment) :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(x, R) &= \begin{cases} A & \text{si } |x| \leq R \\ 0 & \text{si } |x| > R \end{cases} \\ F(q, R) &= 2AR \frac{\sin(qR)}{qR}.\end{aligned}\tag{2.13}$$

où A est un terme multiplicatif qui prend en compte le pouvoir diffusant du matériau sondé. Nous le fixerons à 1 par la suite. L'intérêt de ces deux formes réside dans leurs comportements très différents en fonction du transfert de moment. Il est certainement possible de choisir d'autres formes d'objets plus susceptibles de décrire une densité électronique réelle et donnant aussi des résultats analytiques. Cependant l'approche théorique proposée ici vise à évaluer l'influence des corrélations spatiales sur l'intensité mesurée, la forme précise des objets n'étant probablement pas déterminante pour interpréter les principaux effets comme nous le confirmerons par la suite. Pour des raisons

de simplicité, des lois de probabilité gaussienne sont considérées. Pour la distribution de tailles des objets, les deux premiers moments sont \overline{R} et σ_R^2 :

$$p(R) = \frac{1}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R-\overline{R})^2}{2\sigma_R^2}}. \quad (2.14)$$

Le premier moment pour la distribution de distance $\mathcal{P}(x_n/[R_0, \dots, R_n])$ est constant et égal à D :

$$\int \dots \int x_n \mathcal{P}(x_n/[R_0, \dots, R_n]) dR_0 \dots dR_n dx_n = D. \quad (2.15)$$

De ce fait la densité linéique d'objet vaut $\rho_S = 1/D$. Le second moment intrinsèque, *i.e.* sans corrélation, est σ_D .

Pour mettre en évidence les principaux traits caractéristiques de l'intensité diffusée dans les systèmes corrélés, les mêmes paramètres morphologiques sont choisis dans toutes les simulations numériques ultérieures :

$$\overline{R} = 5; \sigma_R = 0,4\overline{R} = 2; D = 3,4\overline{R} = 17; \sigma_D = 0,1D = 1,7 \quad (2.16)$$

La valeur $I_0 = 4\overline{R}^2$ sera utilisée pour normaliser l'intensité.

2.3.1 Le paracristal sans corrélation : l'approximation de découplage (DA)

Expression de l'intensité

Dans le cas où toutes les corrélations sont ignorées,

- (i) la loi de probabilité jointe d'avoir une séquence donnée d'objets de tailles $R_1 \dots R_n$ est simplement le produit de 1 à n des probabilités $p(R_i)$ d'avoir un objet A_i de taille R_i :

$$p(R_0, \dots, R_n) = p(R_0) \dots p(R_n) \quad (2.17)$$

- (ii) La loi de probabilité donnant la distance entre plus proches voisins est indépendante de leurs tailles :

$$\mathcal{P}(x_n/[R_0, \dots, R_n]) = \mathcal{P}(x_n) \quad (2.18)$$

De ces deux hypothèses découle l'approximation de découplage (DA). L'intensité diffusée se décompose en deux termes :

$$I(q) = \Phi_0(q) + |\langle F(q, R) \rangle|^2 S_\phi(q) \quad (2.19)$$

$$\Phi_0(q) = \langle |F(q, R)|^2 \rangle - |\langle F(q, R) \rangle|^2 \quad (2.20)$$

La fonction d'interférence $S_\phi(q)$ se déduit de la loi de probabilité gaussienne de la distance inter-nœud :

$$S_\phi(q) = \frac{1 - \phi(q)^2}{1 + \phi(q)^2 - 2\phi(q) \cos(qD)} \quad (2.21)$$

avec

$$\phi(q) = e^{-\frac{q^2 \sigma_D^2}{2}} \quad (2.22)$$

qui est le module de la fonction caractéristique de la loi de probabilité de la distance inter-nœud $\mathcal{P}(x)$.

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sigma_D \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-D)^2}{2\sigma_D^2}} \quad (2.23)$$

D'un point de vue qualitatif, le premier terme, $\Phi_0(q)$, dans l'expression de l'intensité résulte de la distribution de tailles des objets. Il donne une diffusion dite "incohérente". Le second terme résulte de l'interférence des ondes diffusées par une chaîne d'objets identiques (l'objet moyen $\langle F(q, R) \rangle$) disposés successivement sur les nœuds du paracristal. Si $\sigma_D \rightarrow 0$, les pics de Bragg deviennent infiniment fins et on retrouve bien sûr le cristal parfait. Pour obtenir une expression analytique de l'intensité, $\langle |F(q, R)|^2 \rangle$ et $|\langle F(q, R) \rangle|^2$ sont évalués : La loi de distribution gaussienne de la taille des objets donne pour des objets ponctuels :

$$\langle |F(q, R)|^2 \rangle = 4(\overline{R}^2 + \sigma_R^2), \quad |\langle F(q, R) \rangle|^2 = 4\overline{R}^2 \quad (2.24)$$

et, pour des bâtonnets :

$$\langle |F(q, R)|^2 \rangle = \frac{2}{q^2} [1 - e^{-2\sigma_R^2 q^2} \cos(2q\overline{R})] \quad (2.25)$$

$$|\langle F(q, R) \rangle|^2 = \frac{4}{q^2} \sin^2(q\overline{R}) e^{-q^2 \sigma_R^2} \quad (2.26)$$

La figure 2.1 illustre chacun des deux termes de l'intensité pour les paramètres choisis (équation 2.16) ; le terme de diffusion "incohérente" ($\phi_0(q)$) est dominant, excepté près du maximum de la fonction d'interférence.

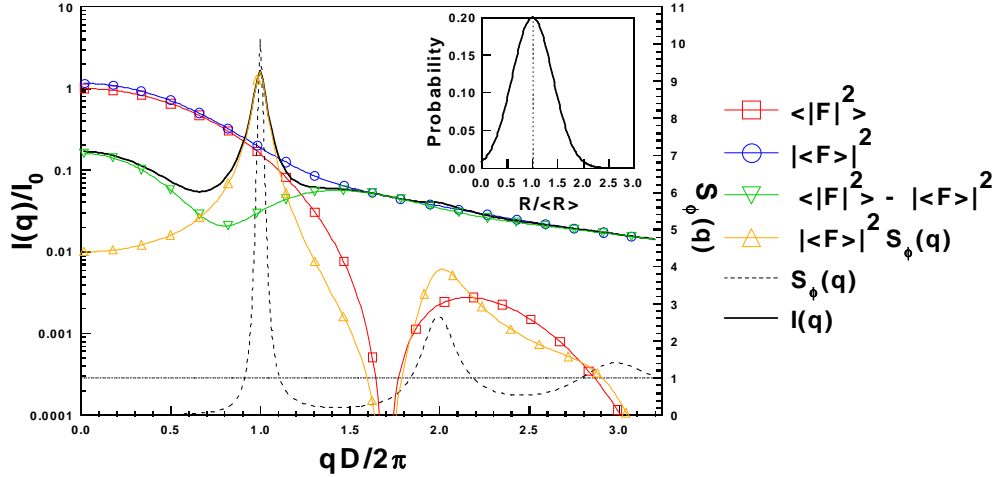


Figure 2.1: Intensité diffusée $I(q)$, facteurs de forme $\langle |F(q)|^2 \rangle$, $|\langle F(q) \rangle|^2$, fonction d'interférence $S_\phi(q)$, et termes de diffusion "cohérente" $|\langle F(q) \rangle|^2$, $S_\phi(q)$ et "incohérente" $\phi_0(q) = \langle |F(q)|^2 \rangle - |\langle F(q) \rangle|^2$ d'un paracristal 1D gaussien de bâtonnets décorrélés (paramètres de l'équation 2.16). La distribution de tailles est donnée en encart.

La limite en $q \rightarrow 0$

La limite de l'intensité pour $q \rightarrow 0$ a une signification particulière en physique statistique. Elle est égale au carré moyen des fluctuations de la densité électronique soit $\overline{\rho^2} - \bar{\rho}^2$ [Landau & Lifchitz, 1967]. Que ce soit pour des bâtonnets ou des objets ponctuels, l'expression de cette limite est identique et démontre ainsi la généralité du propos. Par unité d'objet :

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = 4\bar{R}^2 \left(\frac{\sigma_D}{D} \right)^2 + 4\sigma_R^2 \quad (2.27)$$

Le premier terme est égal au produit du "poids" de l'objet moyen au carré, $4\bar{R}^2$, par le carré moyen de la fluctuation relative de la densité d'objets $(\frac{\sigma_D}{D})^2$. Le second terme est égal au carré moyen des fluctuations de taille des objets (*i.e.* la variance de la distribution de tailles). Pour une chaîne comportant N

objets, l'intensité en $q = 0$ s'écrit donc formellement :

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = (\overline{N^2} - \overline{N}^2) |\langle F(0) \rangle|^2 + \overline{N} (\langle |F(0)|^2 \rangle - |\langle F(0) \rangle|^2) \quad (2.28)$$

Les fluctuations de la densité électronique ont donc deux origines distinctes qui jouent des rôles symétriques : la distribution de tailles et la distribution de distances. Nous verrons par la suite l'influence des corrélations sur ces fluctuations.

2.3.2 Corrélations Taille-Taille : de l'approximation de découplage à l'approximation de monodispersité locale

Expression de l'intensité

Le couplage Taille-Taille entre premiers voisins est le premier type de corrélation considéré ici. Il signifie que la taille d'un objet dépend de celles de ses plus proches voisins. La distance inter-objet n'est cependant pas affectée par la taille des objets, elle obéit à une loi de probabilité $\mathcal{P}(x)$. L'intensité s'écrit (équation 2.19) :

$$\begin{aligned} I(q) &= |\langle F(q, R) \rangle|^2 S_\phi(q) + \Phi_0(q) + I_c(q) \\ I_c(q) &= 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \Phi_n(q) \phi^n(q) \cos(nqD) \end{aligned} \quad (2.29)$$

$I_c(q)$ est un terme additionnel par rapport au cas sans corrélation qui contient les effets du couplage Taille-Taille. $\phi(q)$ est la fonction caractéristique de la distribution de distance entre deux premiers voisins. Les coefficients $\Phi_n(q)$ [Guinier, 1955] sont une mesure des corrélations des fluctuations du facteur de forme de deux objets séparés par n nœuds :

$$\Phi_n(q) = \langle [F(q, R_n) - \langle F(q, R) \rangle] [F(q, R_0) - \langle F(q, R) \rangle]^* \rangle$$

La corrélation entre deux objets doit décroître avec la distance et $\lim_{n \rightarrow +\infty} \Phi_n(q) = 0$.

Chaîne Markovienne à distribution de tailles normale et corrélations aux premiers voisins

Pour obtenir des résultats analytiques, une chaîne Markovienne restreinte à une corrélation aux premiers voisins a été considérée :

$$p(R_0, \dots, R_n) = p(R_0/R_1) \dots p(R_{n-1}/R_n) p(R_n) \quad (2.30)$$

Les tailles d'objets R_n suivent toujours une loi normale (voir équation 2.14) tandis que la corrélation de taille entre premiers voisins se modélise par une loi de distribution jointe :

$$p(R_{n-1}/R_n) = \frac{1}{\sigma_R \sqrt{1 - \rho^2} \sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(\Delta R_n - \rho \Delta R_{n-1})^2}{2\sigma_R^2(1-\rho^2)}} \quad (2.31)$$

où $\Delta R_n = R_n - \overline{R}$, $\sigma_R = \sqrt{\langle \Delta R_n^2 \rangle}$ est l'écart type et ρ est le coefficient de corrélation :

$$\rho = \frac{\langle \Delta R_{n-1} \Delta R_n \rangle}{\sigma_R^2} \quad (2.32)$$

Pour une distribution normale, le coefficient de corrélation entre deux objets séparés par n nœuds décroît en ρ^n ($|\rho| < 1$) :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} p(R_n/R_0) = p(R_n). \quad (2.33)$$

Cas limites

Une représentation numérique de la chaîne est donnée figure 2.2 pour différents coefficients de corrélation.

Sans corrélation ($\rho = 0$), $\Phi_n(q) = 0$ pour $n = 1, \dots, +\infty$: on retrouve le cas de l'approximation de découplage équation 2.19-2.20. A mesure que ρ augmente, les objets tendent à adopter la même taille. Pour ρ proche de 1, la situation est équivalente à des domaines monodisperses qui interfèrent de façon incohérente. En effet si $\rho = 1$:

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 1} p(R_n/R_0) &= \delta(\Delta R_n - \Delta R_0) \\ \lim_{\rho \rightarrow 1} \Phi_n(q) &= \Phi_0(q). \end{aligned} \quad (2.34)$$

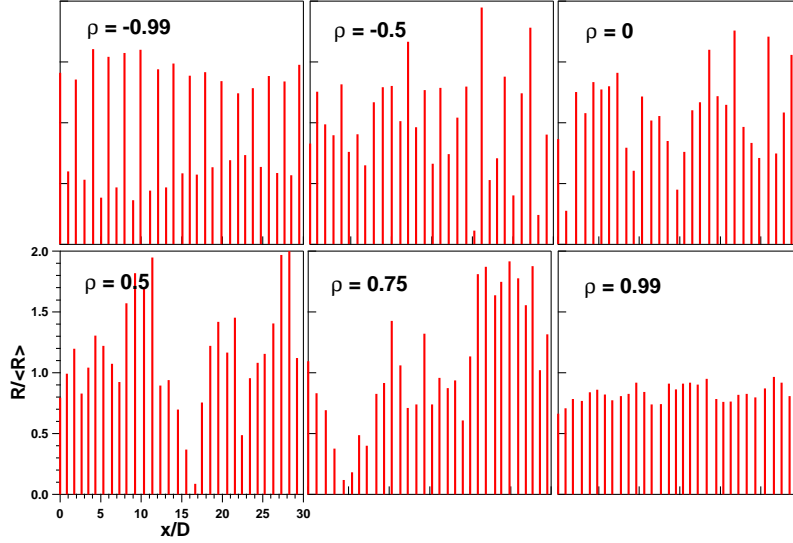


Figure 2.2: Représentation d'une chaîne markovienne de bâtonnets pour différents coefficients de corrélation Taille-Taille ρ . La largeur de la distribution de tailles est $\sigma_R = 0,4\overline{R}$ (paramètres de l'équation 2.16).

De ce fait l'expression de l'intensité diffusée est :

$$\lim_{\rho \rightarrow 1} I(q) = \langle |F(q, R)|^2 \rangle S_\phi(q), \quad (2.35)$$

Cette expression est rapportée dans la littérature comme étant l'approximation de monodispersité locale (LMA). Elle est utilisée dans de très nombreux cas pour analyser les données expérimentales [Pedersen, 1994; Pedersen et al., 1997]. La pertinence de cette approximation est cependant discutable étant donné la nature très restrictive de l'hypothèse effectuée.

A la limite opposée, $\rho = -1$ (voir figure 2.2), des domaines monodisperses sont formés de doublets d'objets (respectivement de petite et de grande taille centrée sur la taille moyenne). Il nous faut à présent préciser les types d'objets : ponctuel ou en forme de bâtonnet

Objet ponctuel

Analytiquement, en partant de l'équation 2.12, l'intégrale sur les coefficients $\Phi_n(q)$ de l'équation 2.30 peut être calculée en utilisant le changement

de variable ($u = \Delta R_0, v = \Delta R_n - \rho^n \Delta R_0$) ce qui conduit à $\Phi_n(q) = 4\sigma_R^2 \rho^n$. Le calcul de la serie géométrique dans l'équation 2.29 permet de tirer l'expression de l'intensité :

$$I(q) = 4\overline{R}^2 S_\phi(q) + \phi_0(q) + I_c(q)$$

Seul le terme impliquant les corrélations n'a pas été calculé précédemment :

$$I_c(q) = 4\sigma_R^2 [S_\psi(q) - 1]$$

$$S_\psi(q) = \frac{1 - \psi(q)^2}{1 + \psi(q)^2 - 2\psi(q) \cos(qD)} \quad \text{avec} \quad \psi(q) = \rho\phi(q). \quad (2.36)$$

La fonction $S_\psi(q)$ est représentée figure 2.3 pour différentes valeurs du paramètre de corrélation. Dans le cas où ρ est positif, un renforcement de l'intensité est observé sous les pics de Bragg à $qD = 2n\pi$ tandis que pour ρ négatif, des pics de diffusion en position d'anti-Bragg apparaissent dus au doublement de période.

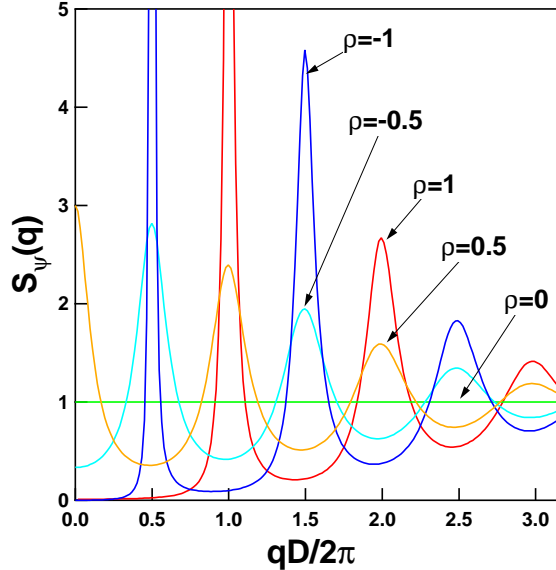


Figure 2.3: La fonction $S_\psi(q)$ pour différentes valeurs de ρ .

Bâtonnet

Dans ce cas l'expression analytique de l'intensité n'a pas été obtenue. Seuls les coefficients $\Phi_n(q)$ traduisant la corrélation au $n^{\text{ième}}$ voisin ont été calculés.

$$\Phi_n(q) = \frac{4}{q^2} e^{-q^2 \sigma_R^2} \quad (2.37)$$

$$\times \left[(\cosh(q^2 \sigma_R^2 \rho^n) - 1) \sin^2(q\bar{R}) + \sinh(q^2 \sigma_R^2 \rho^n) \cos^2(q\bar{R}) \right].$$

Une simple sommation numérique doit être effectuée pour obtenir l'intensité. Notons que la série converge après sommation des $\frac{1}{1-\rho}$ premiers termes. Donc si ρ n'est pas trop proche de 1, les tous premiers termes suffisent. Le terme de corrélation $I_c(q)$ (équation 2.29) est illustré sur la figure 2.4.

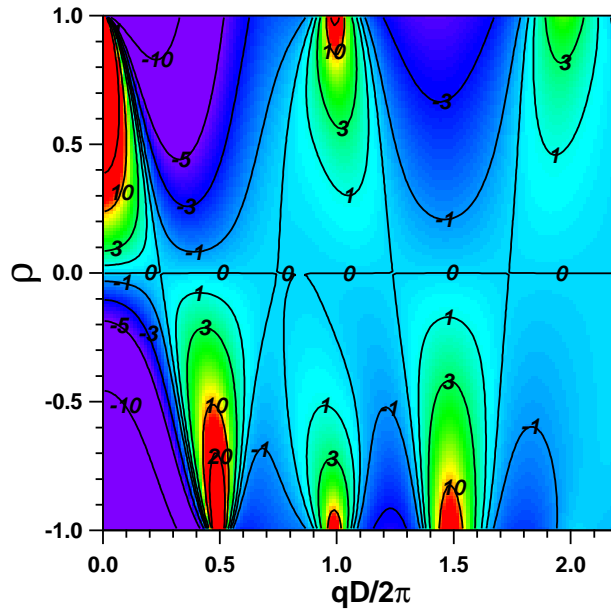


Figure 2.4: Terme de diffusion $I_c(q)/I_0$ impliquant les effets de corrélations pour une chaîne de Markov de bâtonnets en fonction du coefficient ρ . (voir texte). Des contours pour les isovaleurs ($\times 100$) donnent l'échelle de couleurs.

Les mêmes tendances que pour des objets ponctuels sont observées. Le passage continu de l'approximation de découplage à l'approximation de monodispersité locale se traduit par un renforcement des pics de Bragg et par

une diminution de l'intensité diffusée entre les pics. Le doublement de période est aussi observé lorsque $\rho < 0$. Les différentes contributions à I_c sont illustrées sur la figure 2.5. Elles révèlent l'effet des corrélations au $n^{\text{ième}}$ voisin. A mesure que l'indice n augmente les fréquences d'oscillation des termes successifs sont de plus en plus élevées. Ils interfèrent donc aléatoirement sauf en condition de Bragg.

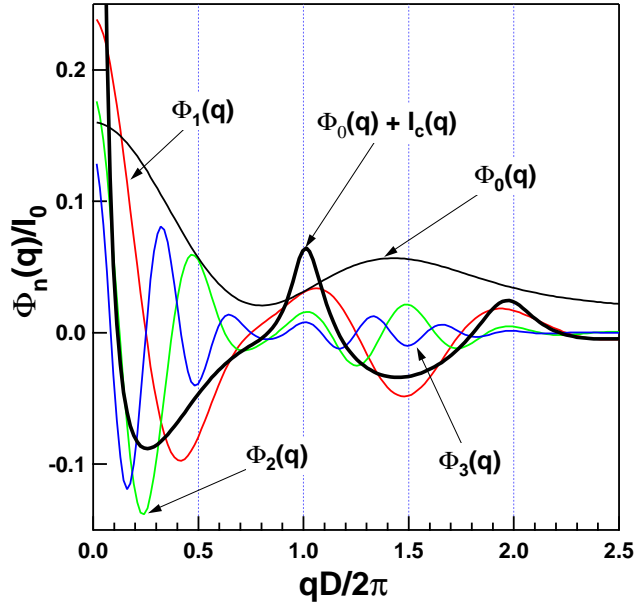


Figure 2.5: Premiers termes $\Phi_n(q) \cos(nqD)e^{-nq^2\sigma_D^2}$ pour des bâtonnets corrélés en taille ($\rho = 0,75$).

La limite en $q \rightarrow 0$

La valeur limite de l'intensité en $q = 0$ est identique dans les deux cas (objet ponctuel et bâtonnet). Ce résultat est généralisable à d'autres formes d'objets :

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = 4\overline{R}^2 \left(\frac{\sigma_D}{D} \right)^2 + 4\sigma_R^2 \left(1 + \frac{2\rho}{1-\rho} \right) \quad (2.38)$$

Cette expression s'écrit avantageusement pour N objets :

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = (\overline{N^2} - \overline{N}^2) |\langle F(0) \rangle|^2 + \overline{N} (\langle |F(0)|^2 \rangle - |\langle F(0) \rangle|^2) \left(1 + \frac{2\rho}{1-\rho} \right) \quad (2.39)$$

Le premier terme est le produit du module au carré du facteur de forme de l'objet "moyen" par le carré moyen de la fluctuation du nombre d'objets. La signification de ce terme a déjà été discutée dans le paragraphe sans corrélation. Le second terme est le produit du nombre moyen d'objets par le carré moyen de la fluctuation de tailles et par le facteur $1 + \frac{2\rho}{1-\rho}$. Seul ce dernier terme dépend des corrélations de tailles entre objets. Le premier membre "1" de ce coefficient est indépendant de ρ , on retrouve l'approximation de découplage. Il donne la contribution "intra-objet" des fluctuations de taille. Pour comprendre la signification physique de $\frac{2\rho}{1-\rho}$, il est utile d'évaluer la portée des corrélations le long de la chaîne en partant du premier voisin (objet "central" exclu). Sachant que le coefficient de corrélation au $n^{\text{ième}}$ voisin est ρ^n , deux objets sont décorrélés si $\rho^n \ll 1$, soit si $n \gg \frac{\rho}{1-\rho}$. Au facteur 2 près qui vient de la symétrie droite/gauche des corrélations, on retrouve l'expression attendue. Ceci démontre que des fluctuations corrélées de tailles se traduisent par une augmentation de la diffusion à l'origine, proportionnelle à l'extension des domaines de tailles homogènes. La limite $\rho \rightarrow 1$ correspond à un phénomène de séparation de phase, comme par exemple la démixtion. Des fluctuations à grande échelle peuvent aussi être observées dans les phénomènes critiques. Un autre cas intéressant à souligner est la diminution de l'intensité diffusée à l'origine pour $\rho \rightarrow -1$. Cet effet découle du fait que les fluctuations locales de tailles sont compensées par celles des premiers voisins qui leur sont opposées. L'alternance de grands et de petits objets se traduit donc par une atténuation des fluctuations de densité linéique et donc par un faible signal diffus à l'origine.

2.3.3 Les corrélations Tailles-Distance : La diffusion par des objets agrégés

Expression de l'intensité

Dans ce paragraphe est introduit un couplage entre la taille et la distance séparant deux objets voisins. La résolution de ce problème est centrale

pour interpréter la diffusion des rayons X dans les systèmes polydispersés et denses. Il est en effet nécessaire dans ce cas de traiter les effets de volume d'exclusion. Pour simplifier l'analyse nous faisons l'hypothèse que les objets sont décorrélés en taille (équation 2.17). La dépendance de la distance intersite ($D_{n-1,n}$) en fonction de la taille des objets est au premier ordre linéaire et vérifie la condition de symétrie miroir : objet-1^{er} voisin est équivalent à 1^{er} voisin-objet.

$$D_{n-1,n} = \int_{-\infty}^{+\infty} x_n \mathcal{P}(x_n/[R_0, \dots, R_n]) dx_n = D + \alpha(\Delta R_{n-1} + \Delta R_n) \quad (2.40)$$

où α un coefficient de corrélation constant et $\Delta R_n = R_n - \bar{R}$. La fonction caractéristique associée est :

$$P(q/[R_0, \dots, R_n]) = \phi(q) e^{iqD} e^{i\alpha q(\Delta R_{n-1} + \Delta R_n)} \quad (2.41)$$

Une représentation de la chaîne est donnée figure 2.6 en suivant les règles de construction énoncées pour un paracristal. Un phénomène d'agrégation dépendant de la taille est observé.

Le rapport entre l'intervalle g_n séparant deux objets et la somme de leurs tailles respectives R_{n-1} et R_n permet de caractériser le phénomène d'agrégation entre deux objets voisins. Plus ce rapport est petit, plus ils sont agrégés. Ce rapport dépend de la taille des objets par l'intermédiaire de α .

$$g_n = \frac{D - 2\bar{R}}{2\bar{R}} + \left(\alpha - \frac{D}{2\bar{R}} \right) \frac{\Delta R_{n-1} + \Delta R_n}{R_{n-1} + R_n} \quad (2.42)$$

Différentes valeurs du coefficient de corrélation α sont caractéristiques. A $\alpha = \alpha_0 = \frac{D}{2\bar{R}}$ correspond un intervalle proportionnel à la somme de la taille des objets adjacents. Dans ce cas il est impossible d'évaluer la taille d'un objet grâce à la disposition de ses voisins. Le système est invariant par changement d'échelle. Un autre cas particulier est $\alpha = 1$; l'intervalle est alors constant et indépendant de la taille des objets. La valeur des intervalles donnés ici est bien sûr une valeur moyenne. Par hypothèse la distance suit une loi gaussienne, ce qui conduit à une certaine distribution d'intervalles. Notons que le recouvrement entre objets n'est pas exclu, il est donc nécessaire

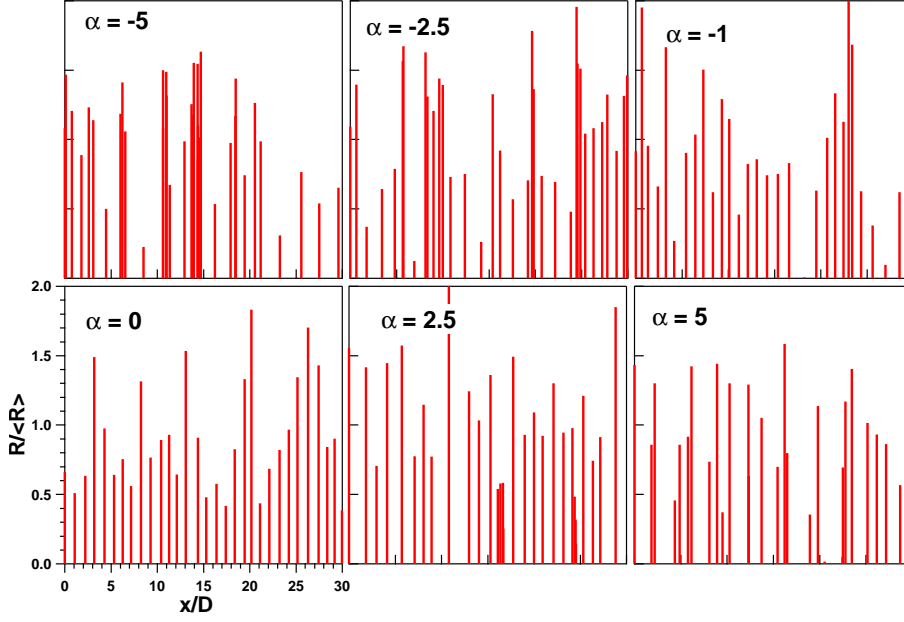


Figure 2.6: Représentation de la chaîne pour différents coefficients de corrélation α (équation 2.40).

de faire un choix "réaliste" de α et de σ_R . Par exemple $\alpha \leq 0$ conduit à ce que les gros agrégats soient plus proches les uns des autres que les petits entre eux ce qui est peu vraisemblable *a priori*. De l'équation 2.7 on tire une expression de l'intensité :

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \langle |F(q, R)|^2 \rangle + \sum_{n=1}^{+\infty} I_c^n(q) + \text{c.c.} \\
 I_c^n(q) &= \phi^n(q) e^{-inqD} \int \dots \int p(R_0) \dots p(R_n) F(q, R_0) F^*(q, R_n) \\
 &\quad \times e^{i\alpha q (\Delta R_0 + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \Delta R_k + \Delta R_n)} dR_0 \dots dR_n
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Objet ponctuel

L'intégrale multiple précédente se résout analytiquement. On obtient l'intensité en ajoutant le terme complexe conjugué et en sommant sur n .

$$\begin{aligned}
 I(q) &= 4(\overline{R}^2 + \sigma_R^2) + 8e^{2\alpha^2 q^2 \sigma_R^2} \left(\overline{R}^2 + \alpha^2 q^2 \sigma_R^4 \right) \\
 &\quad \times \frac{\psi(q) \cos(qD - \xi_0(q)) - \psi^2(q) \cos(\xi_0(q))}{1 + \psi^2(q) - 2\psi(q) \cos(qD)}
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Les variables $\psi(q)$ et $\xi_0(q)$ étant définies par :

$$\psi(q) = \phi(q)e^{-2\alpha^2 q^2 \sigma_R^2} \quad (2.45)$$

$$\tan[\xi_0(q)] = \frac{2\alpha q \bar{R} \sigma_R^2}{\bar{R}^2 - \alpha^2 q^2 \sigma_R^4} \quad (2.46)$$

Bâtonnet

L'approche est semblable au cas des objets ponctuels, excepté pour le facteur de forme. En développant le produit $F(q, R_0)F(q, R_n) \propto \sin(q(\bar{R} + \Delta R_0)) \sin(q(\bar{R} + \Delta R_n))$ en exponentielles complexes, on calcule I_c^n , puis $I(q)$: En introduisant les variables :

$$\psi(q) = \phi(q)e^{-2\alpha^2 q^2 \sigma_R^2} \quad (2.47)$$

$$\tan[\xi_0(q)] = \frac{\sin(2q\bar{R}) \sinh(2\alpha q^2 \sigma_R^2)}{1 - \cos(2q\bar{R}) \cosh(2\alpha q^2 \sigma_R^2)}, \quad (2.48)$$

L'intensité diffusée est égale à :

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{2}{q^2} \left[1 - e^{-2\sigma_R^2 q^2} \cos(2q\bar{R}) \right] \\ &+ \frac{4}{q^2} e^{-(1-\alpha^2)q^2 \sigma_R^2} \left[\cosh(2\alpha q^2 \sigma_R^2) - \cos(2q\bar{R}) \right] \\ &\times \frac{\psi(q) \cos(qD - \xi_0(q)) - \psi^2(q) \cos(\xi_0(q))}{1 + \psi^2(q) - 2\psi(q) \cos(qD)}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

La figure 2.7 montre que le maximum d'intensité est bien localisé en $q = 2\pi/D$ pour $\alpha = 0$ (sans corrélation). Il se décale vers des transferts de moment plus petits à mesure que α croît. Pour $\alpha > 0$ les corrélations Taille-Distance éloignent les grands objets entre eux et rapprochent les plus petits. Sachant que les plus grands ont un pouvoir diffusant supérieur à celui des petits, ils dominent le signal de diffusion et imposent la position du pic d'interférence. Celui-ci se trouve donc situé avant $q = 2\pi/D$. De ce fait la position du maximum d'intensité ne donne pas nécessairement la distance moyenne entre objets, mais une distance surestimée, fonction du coefficient α et de la largeur de la distribution de tailles σ_R .

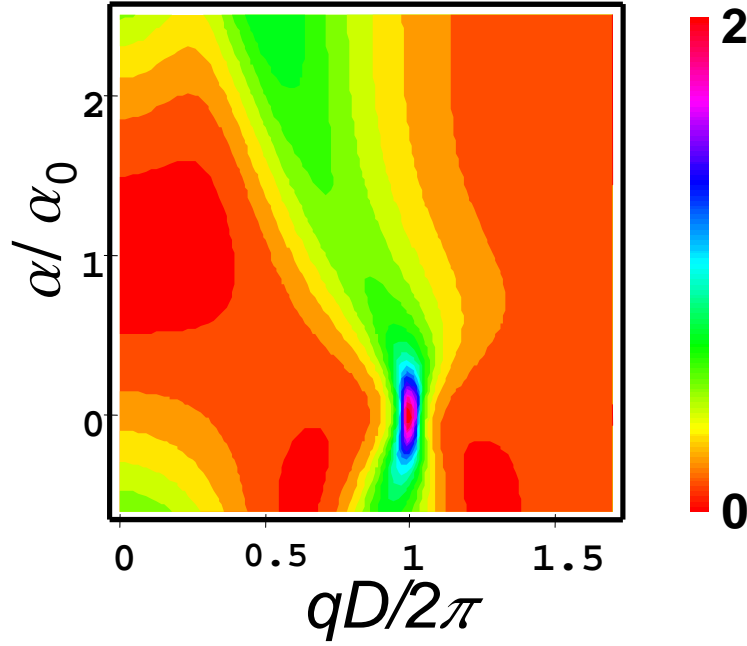


Figure 2.7: Carte dans les coordonnées (q, α) de l'intensité diffusée (équation 2.49) par une chaîne de bâtonnets agrégés selon l'équation 2.40. L'intensité est normalisée par $I_0 = 4\rho_0^2 \bar{R}^2$.

La limite en $q \rightarrow 0$

De la même façon que pour les corrélations Taille-Taille, la limite de l'intensité en $q = 0$ est identique pour les objets ponctuels et les bâtonnets. Ce résultat peut être généralisé à d'autres formes d'objets.

$$\lim_{q \rightarrow 0} I(q) = 4\bar{R}^2 \frac{\sigma_D^2}{D^2} + 4\sigma_R^2 \left(1 - 2\alpha \frac{\bar{R}}{D}\right)^2 \quad (2.50)$$

ou de façon équivalente :

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} I(q) &= (\overline{N^2} - \bar{N}^2) |\langle F(0) \rangle|^2 \\ &+ \bar{N} (\langle |F(0)|^2 \rangle - |\langle F(0) \rangle|^2) \left(1 - 2\alpha \frac{\bar{R}}{D}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Interprétons cette limite en terme de fluctuations. La première contribution est identique aux cas précédents (sans corrélation et corrélations Taille-Taille). La deuxième contribution est le produit du nombre moyen d'objets

par le carré moyen de la fluctuation de taille et par le facteur $\left(1 - 2\alpha\frac{\bar{R}}{D}\right)^2$. Le cas déjà évoqué de $\alpha = \alpha_0 = \frac{D}{2\bar{R}}$ est riche d'enseignement. Il conduit à une annulation de ce terme. Rappelons que dans ce cas, le système est invariant par changement d'échelle. Une fluctuation de taille est compensée localement par un ajustement de la distance inter-objet de telle façon que la variation de densité linéique d'objets soit minimale. Ce facteur mesure donc l'impact des fluctuations de taille d'objets sur la distance inter-nœud. Dans l'intervalle où α est compris entre 0 et $\frac{D}{2\bar{R}}$ cela se traduit par une diminution des fluctuations de densité linéique. Au contraire lorsque α est en dehors de cet intervalle, il y a une amplification du signal en $q = 0$. La figure 2.7 donne une illustration de l'intensité à l'origine et plus particulièrement du minimum de diffusion pour α proche de $\frac{D}{2\bar{R}}$.

2.4 Résumé et généralisation du modèle

Le modèle du paracristal 1D est généralisé en introduisant sur les nœuds du paracristal des objets corrélés en taille et en distance. A partir d'une description statistique de l'ordre, en introduisant un couplage au 1^{er} voisin, une méthode analytique est proposée pour calculer le signal de diffusion diffuse. Dans le cas des corrélations de taille entre premiers voisins, une transition continue depuis l'approximation de découplage à celle de monodispersité locale est trouvée. Il est montré que la limite de l'intensité en $q = 0$ augmente linéairement avec la taille des domaines de taille homogène. Le modèle le plus fructueux permet d'aborder le problème du volume d'exclusion dans les systèmes denses en introduisant un couplage entre la taille d'objets adjacents et leurs distances. Il est établi que la position du maximum d'intensité, dit pic de corrélation, ne donne pas la distance moyenne entre objets mais une distance supérieure. Cet écart est dû à l'influence prépondérante des grands objets sur le signal de diffusion diffuse ce qui se traduit par une valeur de la distance moyenne surestimée. Il est aussi clairement montré qu'une valeur

spécifique du coefficient de corrélation conduit à une réduction de l'intensité diffusée en $q = 0$. Ce minimum d'intensité pour $q \rightarrow 0$ a déjà été observé expérimentalement de nombreuses fois par diffusion centrale des rayons X sur des systèmes polydisperses et denses [Kaler, 1993]. Cependant il est généralement interprété dans le cadre de l'approximation de monodispersité locale. Nous pensons que le modèle proposé de corrélations entre la taille et la distance entre objets voisins est plus à même d'interpréter la diffusion diffuse à l'origine du réseau réciproque.

CHAPITRE 3

Dispositif expérimental

3.1 Introduction

Les expériences ont été réalisées sur l'instrument SUV (Surface UltraVide) de la ligne CRG (Collaborating Research Group) française BM32 (Beam Line 32) de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Le dispositif expérimental est dédié à la caractérisation de surfaces et d'interfaces, *in situ*, sous ultravide durant la croissance. La croissance par épitaxie par jet moléculaire, les effets de recuits thermiques ou de réactions chimiques sur la structure et la morphologie d'une surface peuvent ainsi être étudiés. La petite quantité de matière sondée conjuguée à la faible section efficace de diffusion des rayons X explique la nécessité d'utiliser le rayonnement synchrotron. Deux techniques principales sont combinées sur cet instrument : la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) et le GISAXS. Dans cette partie, l'accent sera porté sur les spécificités du montage expérimental pour les mesures de GISAXS, les caractéristiques du montage pour le GIXD ayant déjà été présentées [*Baudoing-Savois et al., 1999a; Baudoing-Savois et al., 1999b; Renaud, 1998; Renaud et al., 1995*]. Un schéma général du dispositif expérimental est donné sur la figure 3.1

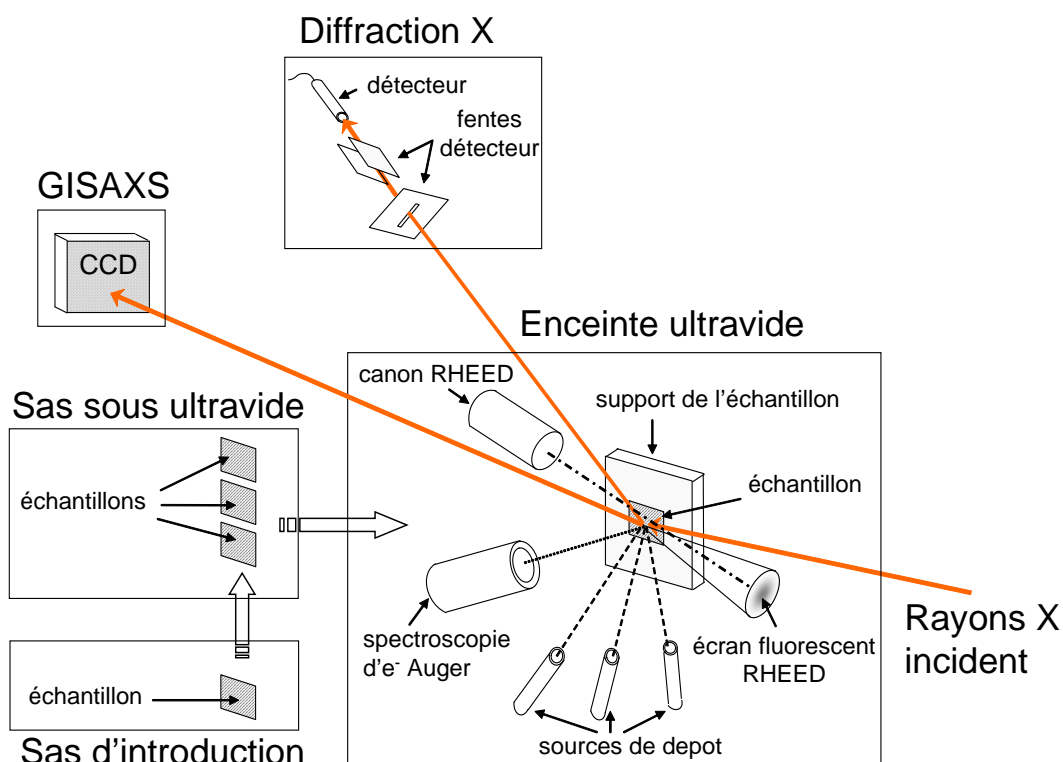


Figure 3.1: Schéma du dispositif expérimental.

Le principe général de l'expérience de GISAXS est le suivant : un faisceau de rayons X, éclaire la surface d'un échantillon en cours d'élaboration sous incidence rasante et l'intensité diffusée est collectée aux petits angles, *i.e.* près de l'origine du réseau réciproque. Cette technique permet d'accéder à la rugosité de surface, à la morphologie d'agrégats supportés ou encore à celle d'inclusions sous la surface.

3.2 La ligne de lumière BM32 à l'ESRF

La ligne de lumière¹ est schématisée sur la figure 3.2.

Les caractéristiques de la sources de rayons X délivrée par l'ESRF sur la ligne située en sortie d'un aimant de courbure sont données dans le tableau

¹http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM32/index.htm

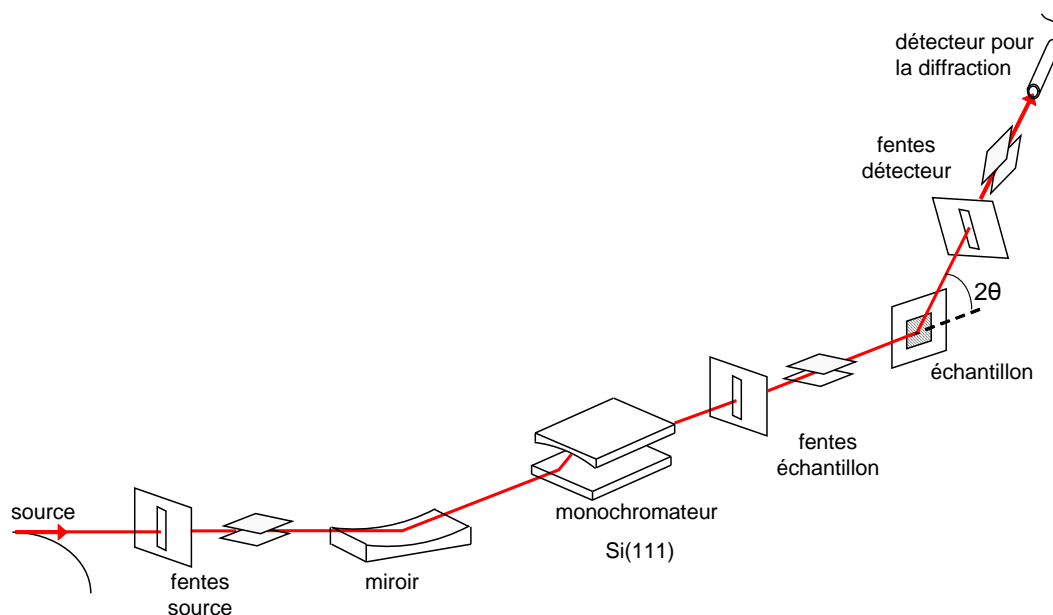


Figure 3.2: Schéma de principe de la ligne de lumière.

3.1 suivant :

caractéristiques de la source de rayons X	
Taille de la source (Largeurs à mi-hauteur)	0,3×0,18 mm ² (horizontal×vertical)
Divergence verticale	0,13 mrad à 19,2 keV
Acceptance horizontale	2,9 mrad

Tableau 3.1: Caractéristiques de la source de rayons X sur la ligne BM32 de l'ESRF.

Le premier élément rencontré par le faisceau sur la ligne est un miroir constitué de deux bandes de nickel et d'or rejetant respectivement, soit les harmoniques au dessus de 20 keV, soit ceux au dessus de 30 keV. Sa courbure est ajustable de façon à focaliser ou collimater le faisceau verticalement. Le deuxième élément est un monochromateur constitué de deux monocristaux de Si(111). Le premier, refroidi à l'eau, est plan, et le second, ajustable sur le premier, assure la focalisation sagittale du faisceau dans le plan horizontal. Le faisceau a pour largeur à mi-hauteur au niveau de l'échantillon en condition de collimation 0,4×3 mm² (horizontal×vertical) et en condition de

focalisation $0,25 \times 0,3 \text{ mm}^2$ (horizontal \times vertical). Enfin des fentes motorisées assurent une bonne définition du "spot". Le flux au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 10^{11} photons/s, il est contrôlé par deux photodiodes reliées à un picoampèremètre : une première est placée en amont du système de fentes et une seconde est située juste devant l'entrée de l'enceinte.

3.3 L'enceinte ultravide

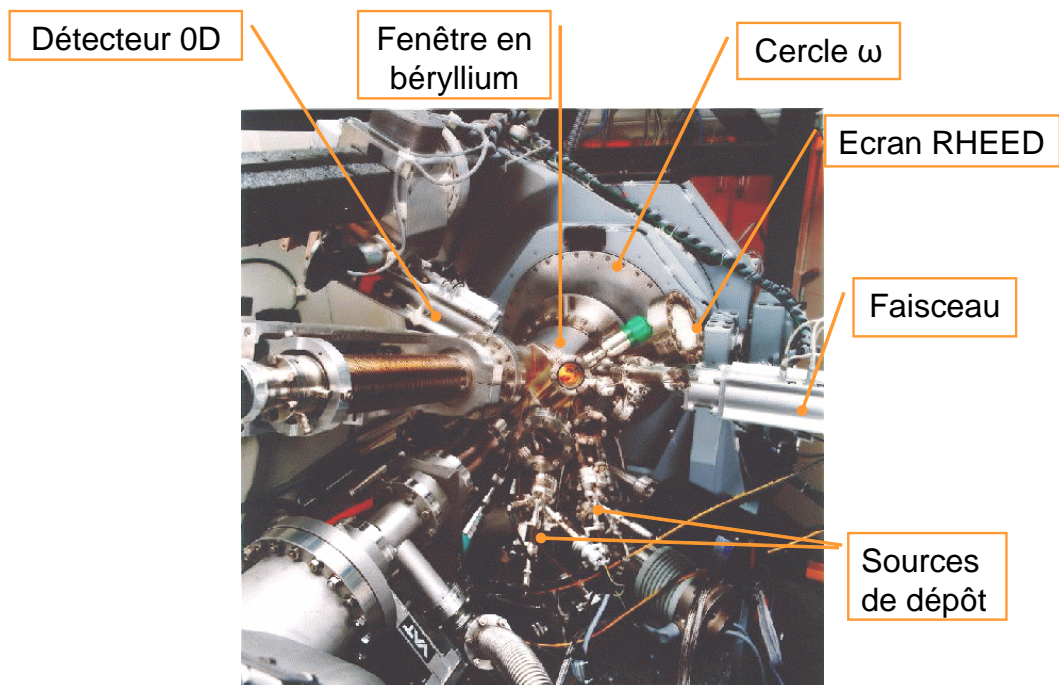


Figure 3.3: Enceinte ultravide de préparation.

L'enceinte ultravide possède un équipement complet (figure 3.3) permettant à la fois de préparer des surfaces (four de recuit, canon à bombardement ionique), de faire des dépôts, et de les caractériser. Le vide est maintenu par une pompe ionique (400 l/s), une pompe turbomoléculaire (180 l/s) et un sublimateur de titane entouré par un baffle en cuivre refroidi à l'azote liquide. La pression de base est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Les études par rayons X sont possibles grâce à la présence de deux fenêtres de béryllium en "entrée"

et en "sortie" de l'enceinte ultravide qui permettent à la fois de maintenir les conditions d'ultravide et de laisser passer les faisceaux incident et diffractés. D'autres outils de caractérisation tels que la spectroscopie d'électrons Auger (acronyme anglais AES) et la diffraction d'électrons de hautes énergies en incidence rasante (acronyme anglais RHEED) permettent respectivement de mesurer la composition chimique et la structure cristalline de la surface. La composition du gaz résiduel peut être caractérisée par un spectromètre de masse.

L'échantillon est monté sur un porte-échantillon en molybdène permettant de le transférer dans l'enceinte ultravide et de le maintenir sur la tête goniométrique. L'introduction de l'échantillon se fait par l'intermédiaire de deux sas successifs pour réduire la pollution lors du transfert. Le four de recuit est placé à l'arrière de l'échantillon. Il permet de chauffer par rayonnement la surface jusqu'à une température de 850 °C. Pour des températures plus élevées un chauffage par bombardement électronique du support de l'échantillon permet d'atteindre 2000 °C. Le canon à ions, à cathode froide, sert à préparer les surfaces en bombardant l'échantillon avec des ions accélérés par une différence de potentiel comprise entre 0,6 et 5 kV. Le courant ionique est généralement de l'ordre de 10 μA pour une pression dynamique (le plus souvent d' Ar^+) de 10^{-6} mbar.

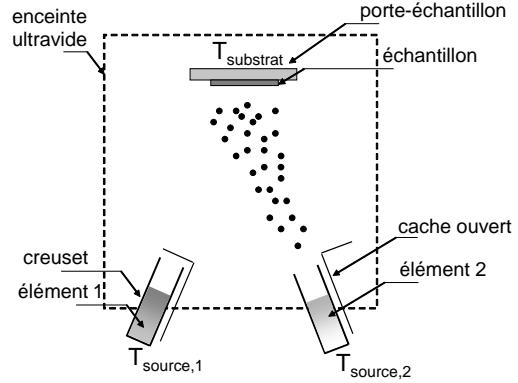
L'enceinte peut être équipée simultanément de six sources de dépôt. Trois sources de Knudsen et trois sources à bombardement électronique. Le calibrage de la vitesse de dépôt est effectué grâce à une microbalance à quartz escamotable.

3.4 Le dépôt par épitaxie par jet moléculaire

Le dépôt par épitaxie par jet moléculaire consiste à envoyer un flux atomique ou moléculaire, obtenu par évaporation de sources solides, sur un substrat monocristallin porté à une température appropriée (figure 3.4). Cette technique de dépôt extrêmement simple dans son principe n'a que deux pa-

ramètres expérimentaux, le flux d'atomes envoyé sur la surface et la température de cette dernière. Les conditions d'ultravide permettent d'éviter toute pollution sur la surface qui altérerait la qualité du dépôt.

Figure 3.4: Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire. Les matériaux à déposer sur le substrat sont chauffés dans un creuset (T_{source}). Par sublimation du matériau solide, un jet atomique est envoyé vers la surface maintenue à une certaine température ($T_{substrat}$). Un cache mécanique permet de contrôler précisément le début et la fin du dépôt.



3.5 Le diffractomètre

Un diffractomètre six-cercle (figure 3.5) de type "axe-z" [Bloch, 1985; Brenann et al., 1984; Chung et al., 1987; Akimoto et al., 1989] supporte l'enceinte ultravide. L'échantillon est placé en position verticale. L'angle d'incidence α_i du faisceau X est défini grâce à la rotation de l'ensemble de l'enceinte. La transmission dans l'enceinte de la rotation (ω) d'axe Z se fait grâce à un passage tournant à pompage différentiel autorisant une rotation sur 360° en préservant l'angle d'incidence. Pour orienter la normale à la surface de l'échantillon parallèlement à cet axe de rotation, la tête goniométrique est constituée de deux berceaux orthogonaux (χ_1 et χ_2) ayant une résolution de $0,001^\circ$ sur une gamme angulaire de $\pm 3^\circ$. Enfin une translation parallèle à l'axe Z permet de positionner l'échantillon dans le faisceau avec une résolution de $10 \mu\text{m}$. Pour faire des mesures de GISAXS, seuls les angles α_i et ω sont utiles, la caméra CCD (Charged Coupled Device) restant la plupart du temps fixe. Pour la diffraction de surface deux angles supplémentaires caractérisent la position du détecteur : δ est la projection dans le plan de surface de l'angle du faisceau diffracté et β est l'angle d'émergence.

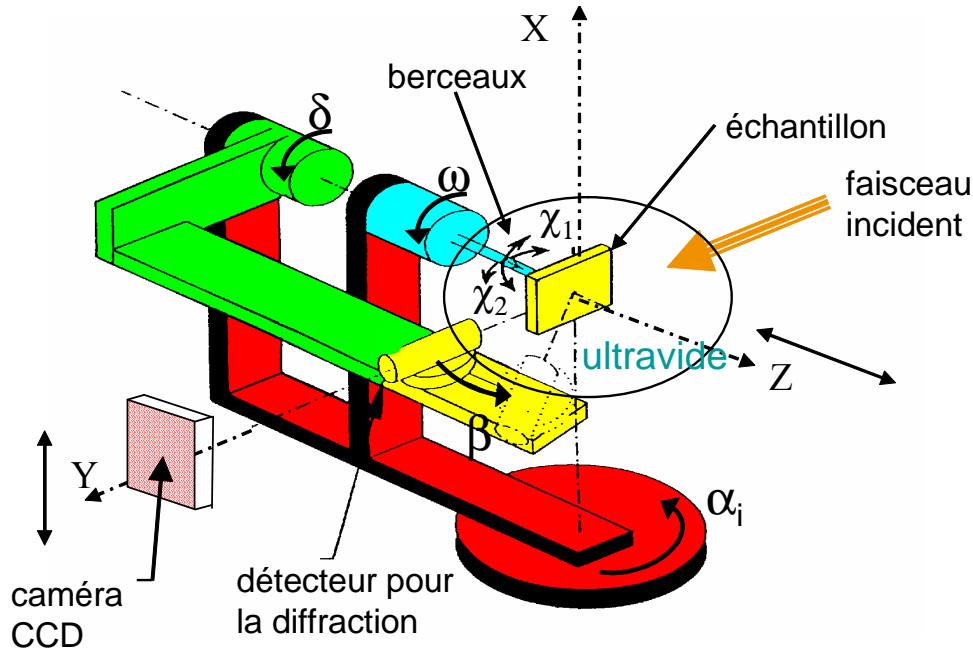


Figure 3.5: Schéma de principe du diffractomètre.

3.6 Le dispositif expérimental pour le GISAXS

Pour la diffusion aux petits angles, que ce soit en surface ou en volume, le signal utile est très proche du faisceau transmis. Il est par conséquent impératif de réduire autant que possible le fond diffus provenant des différents éléments optiques de la ligne. Il est nécessaire d'une part d'optimiser le faisceau de façon à ce qu'il soit peu divergent, et d'autre part d'éliminer la diffusion parasite (figure 3.6) générée entre autre par les fenêtres de béryllium. Pour cela une fente d'anti-diffusion est localisée juste derrière la fenêtre d'entrée, et un puits interne arrête les faisceaux réfléchis et réfractés par la surface avant qu'ils arrivent sur la fenêtre de sortie.

Tout deux sont motorisés de façon à pouvoir ajuster leur position sur le faisceau ($5 \mu\text{m}$ de résolution). Dans le cas où le puits interne est trop petit, un second puits est positionné juste à la sortie de l'enceinte. Comme la tige spéculaire est beaucoup plus intense que la diffusion hors spéculaire, les puits utilisés sont en forme de té pour la masquer ainsi que le faisceau réfracté. Le matériau utilisé est du tungstène usiné par électroérosion pour éviter

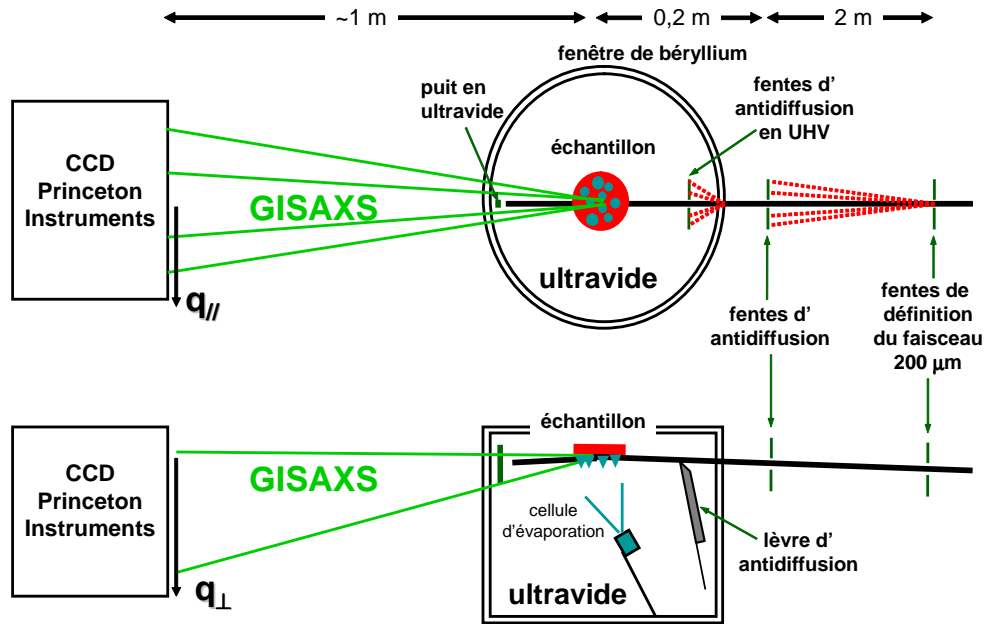


Figure 3.6: Schéma de principe du montage expérimental dédié au GISAXS.

toute aspérité pouvant entraîner de la diffusion. Le détecteur bidimensionnel est une caméra CCD développée par Princeton Instruments, de 1242×1152 pixels codés sur 16 bits et d'acceptance $65 \times 65\text{ mm}^2$. L'écran fluorescent de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ est optimisé pour des énergies comprises entre 3 et 30 keV. La capacité de stockage est de 3×10^5 électrons/pixel et le bruit de lecture de 7 électrons/pixel (à 100 kHz). La caméra est maintenue à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ grâce à quatre étages de refroidissement par effet Peltier et un compresseur. Il en résulte un courant de fuite inférieur à 0,02 électron/pixel/s. Le détecteur est monté sur une platine permettant sa translation perpendiculaire au faisceau diffusé. La platine est elle-même disposée sur un rail parallèle au faisceau autorisant une course de l'ordre de 1 m, la distance minimale à l'échantillon étant de 60 cm. Pour réduire la diffusion par l'air, un tube sous vide primaire ou rempli d'hélium peut être installé entre la sortie de l'enceinte ultravide et la caméra.

Deuxième partie

Croissance désordonnée
d'agrégats

CHAPITRE 1

La croissance d'agrégats de Pd sur MgO(001) par GISAXS et MET

1.1 Introduction

Le rôle des catalyseurs dans les procédés industriels de synthèse chimique ou pour des raisons environnementales est aujourd'hui essentiel. L'oxydation du monoxyde de carbone en est certainement le cas le plus emblématique. L'emploi de particules métalliques finement divisées permet d'améliorer le rendement réactionnel du catalyseur en maximisant le rapport de la surface utile sur le volume du matériau. Toutefois des études récentes indiquent que l'activité catalytique dépend très fortement de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de la nature du support [Somorjai, 1994; Haruta, 1997]. Pour appréhender le rôle de ces paramètres, nous avons étudié la croissance d'agrégats métalliques sur des surfaces d'oxydes dans des cas modèles Pd, Pt/MgO(001) et Au/TiO₂(110). L'utilisation d'un substrat plan "idéal" en science des surfaces facilite la caractérisation. Les sondes les plus utilisées sont la microscopie électronique à transmission (MET) [Henry, 1998] et plus récemment l'AFM en mode dynamique [Barth et al., 2003].

En complément de ces techniques locales pour lesquelles les temps de mesure ou de préparation sont longs, la technique de GISAXS apporte la possibilité d'étudier en temps réel, *in situ*, la croissance de métaux sur des surfaces d'oxyde avec une très bonne statistique. Un effort particulier a été porté sur l'analyse quantitative de la morphologie des agrégats à différents stades de la croissance. Ne seront présentés ici que les résultats obtenus lors de la croissance *in situ* de Pd sur MgO(001) à différentes températures.

1.2 Expériences

1.2.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées sur la ligne ID32 de l'ESRF¹. Le montage expérimental permettait de caractériser *in situ*, par GISAXS, la morphologie d'un dépôt durant la croissance par épitaxie par jet moléculaire. Pour réduire le fond diffus et donc utiliser toute la dynamique de mesure de la caméra CCD, le principe du montage [Renaud *et al.*, 2004] était différent de celui développé sur la ligne BM32 : il n'y avait aucune fenêtre de béryllium entre l'échantillon et l'anneau de stockage des électrons, permettant d'éviter toute diffusion parasite.

La croissance de Pd sur MgO(001) a été étudiée en fonction du montant déposé, à quatre température, 300K, 550K, 650K et 740K. La longueur d'onde du faisceau est de 0,1127 nm pour les croissances à 550 et 740 K et de 0,1210 nm pour celle à 650 K. L'angle d'incidence est l'angle critique dans les deux cas, respectivement 0,20° et 0,22° .

1.2.2 Préparation des échantillons

Les substrats de MgO(001) ont été préparés à l'avance en suivant une méthode développée dans le groupe [Robach *et al.*, 1998]. Elle permet d'obtenir une surface de MgO(001) stoechiométrique, exhibant de larges terrasses

¹www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SurfaceScience/ID32/

et une grande qualité cristalline. Pour protéger la surface de l'air, un dépôt de 10 nm d'Ag est préalablement effectué. Le film est ensuite désorbé dans la chambre ultravide grâce à un recuit à ~ 1000 K. Le dépôt de Pd est effectué à une vitesse de $1 \text{ \AA}/\text{mn}$, calibrée *in situ* grâce à une micro-balance à quartz. Les montants déposés ont été recalibrés *ex situ* sur les derniers dépôts par RBS (Rutherford Back Scattering) et microsonde.

1.3 Analyses MET et GISAXS

Quatre échantillons d'épaisseurs finales différentes ont été préparés à différentes températures (0,9 nm à 550 K ; 0,1 et 1 nm à 650 K et 3,0 nm à 740 K). Ils ont été étudiés par GISAXS durant la croissance puis à la fin du dépôt par MET en vue plane grâce à la méthode par réplique au carbone [Henry, 1998]. La figure 1.1 montre l'évolution du GISAXS en fonction du mon-

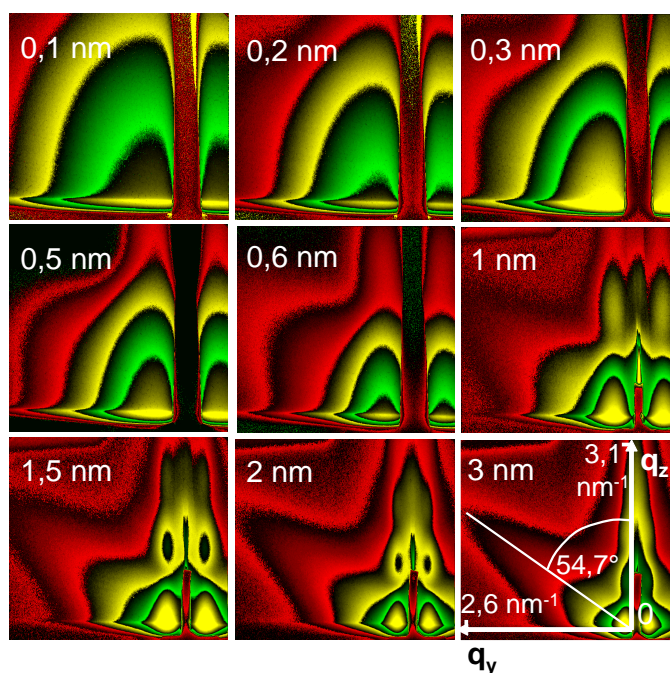


Figure 1.1: Clichés GISAXS de la croissance de Pd/MgO(001) à 650 K.

tant équivalent de Pd déposé à une température de 650 K. Les deux pics de

corrélation de part et d'autre de la tige spéculaire sont dus à des effets d'interférences constructives entre les ondes diffusées par les agrégats. Ils révèlent une distance inter-agrégats caractéristique. L'analyse de la décroissance de l'intensité diffusée depuis l'origine du réseau réciproque est caractéristique de la morphologie et de la taille des agrégats. Au début du dépôt, l'intensité diffusée est étendue, les agrégats sont donc de petites tailles (~ 1 nm). Puis elle se concentre progressivement vers l'origine du réseau réciproque révélant un accroissement des dimensions (taille et distance inter-agrégats) lié aux phénomènes de croissance et de coalescence des agrégats. Il apparaît aussi nettement dès 0,3 nm déposé un épaulement puis une tige de diffusion de plus en plus étroite faisant un angle bien défini ($54,7^\circ$) avec la normale à la surface, démontrant la présence d'agrégats anisotropes exposant des facettes (111). Enfin les oscillations d'intensité perpendiculaires à la surface sont équivalentes aux franges de Pendelössung en diffraction aux grands angles. Elles ont pour origine un effet d'interférence entre la base et le sommet des agrégats, perpendiculairement à la surface, et un décalage dans le plan dû à la fonction d'interférence. Elles démontrent que les agrégats ont une hauteur bien définie. Les paramètres au cours de la croissance sont donnés sur la figure 1.2. Ils résultent d'une analyse qualitative des données. L'évolution de la distance inter-agrégats permet notamment de caractériser les principales étapes du dépôt. Initialement les agrégats nucléent d'où une diminution de la distance moyenne entre agrégat. Ensuite il y a l'étape de croissance des agrégats durant laquelle la distance reste constante et enfin l'étape de coalescence qui se traduit par une augmentation de la distance moyenne entre agrégats.

La technique de GISAXS permet donc de sonder la croissance en temps réel et d'extraire les paramètres morphologiques du dépôt. Cependant, pour y parvenir une analyse quantitative des données est nécessaire. L'objectif de notre travail est double : premièrement, confronter les techniques de MET et de GISAXS pour valider quantitativement les résultats obtenus, et deuxièmement, extraire des informations pertinentes sur la croissance. Les principaux

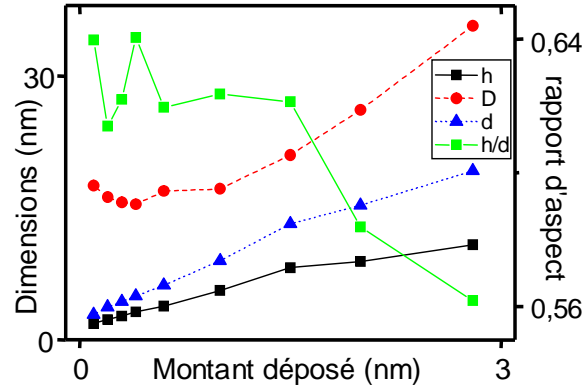


Figure 1.2: Evolution de la taille latérale (d), de la hauteur (h), de la distance inter-agrégats (D) et du rapport d'aspect (h/d) des agrégats en fonction du montant déposé de Pd à 650K.

résultats de l'analyse des clichés de GISAXS et de MET sont consignés dans le tableau 1.1.

1.3.1 Analyse MET

Je résume ci-dessous les résultats des analyses des clichés MET effectuées par C. R. Henry du CRM-CN à Marseille. De manière générale, quel que soit la température de dépôt, les particules de Pd adoptent une relation d'épitaxie cube/cube Pd(001)||MgO(001). Toutefois on note la présence de particules épitaxiées selon Pd(111)||MgO(001).

– Pour le dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K (figure 1.3(a)), la plupart des particules n'ont pas de forme bien définie. Leur rayon moyen est respectivement de 1,5 nm pour les particules n'ayant pas coalescé et 2,5 nm pour les autres. La densité de particules est de $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

– Pour le dépôt de 3,0 nm à 650 K (figure 1.3(b)), les particules ont des formes caractéristiques : pyramides tronquées pour les plus petites, octaèdres pour les plus grandes et tétraèdres pour celles en épitaxie selon (111).

– Pour le dépôt de 3,0 nm à 740 K (figure 1.3(c)), le rayon moyen des agrégats est de 4,5 nm. Ils exposent des facettes selon (111), (110) et (011). La densité de particules n'est pas homogène à l'échelle de l'image MET, elle est

T (K)	ε (nm)	Forme	$2\pi/q_m$ (nm)	D_{GISAXS} (nm)	D_{MET} (nm)	$\langle R \rangle_{GISAXS}$ (nm)	R_{MET} (nm)
550	0,9	Sphère	6,4	$6,17 \pm 0,06$	$7,9 \pm 1$	$1,66 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,4$
650	0,1	Pyramide	17,1	$16,2 \pm 0,2$	-	$1,43 \pm 0,05$	-
650	1,0	Octaèdre	19,0	$16,0 \pm 0,2$	-	$7,3 \pm 0,2$	-
740	3,0	Octaèdre	21,5	$18,0 \pm 0,2$	$18,0 \pm 3$	$7,5 \pm 0,2$	$7,5 \pm 1$
σ_R GISAXS	σ_R MET	$\langle H \rangle$ (nm) GISAXS	σ_H GISAXS	α/α_0 GISAXS	α/α_0 MET		
$1,3 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	$2,06 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$0,81 \pm 0,05$		
$1,15 \pm 0,05$	-	$1,78 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,1$	-		
$1,24 \pm 0,05$	-	$5,71 \pm 0,1$	-	$1,8 \pm 0,1$	-		
$1,25 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	$6,41 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,05$		

Tableau 1.1: Résultats de l'analyse des clichés GISAXS et MET pour différentes températures T et différents montants de Pd déposés ε . Le paramètre q_m est la valeur de q au pic d'interférence. D_{GISAXS} et D_{MET} sont les distances inter-agrégats moyennes déduites respectivement du GISAXS et du MET. $\langle R \rangle_{GISAXS}$ est la valeur du rayon déduit de l'analyse GISAXS : le rayon de la sphère dans le cas d'agrégats sphériques et la demi-largeur latérale (maximale) dans le cas d'un octaèdre à base carrée. $\langle \dots \rangle$ est la valeur moyenne sur la distribution. Le rayon des agrégats déduit de l'analyse des images MET, R_{MET} est égal à celui d'un disque de surface équivalente. Une distribution log-normale a été utilisée : $P(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\ln(\sigma)}} e^{-\frac{\ln(x/X)}{2\ln(\sigma)}}$ où X est la valeur centrale et σ caractérise la largeur de la distribution. Le second moment normalisé Δ^2 de cette distribution est une fonction de σ : $\Delta^2 = \frac{1}{4}(e^{\ln(\sigma^2)^2} - 1) \sim (\sigma - 1)^2$ au premier ordre. α/α_0 est le coefficient de couplage entre la taille de deux agrégats voisins et la distance qui les sépare (paragraphe 1.5.3, page 92).

de l'ordre de $(3 \pm 1,2) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Les rayons équivalents des particules consignés dans le tableau 1.1 sont obtenus à partir des images MET digitalisées en évaluant numériquement l'aire de chaque agrégat et en la comparant à celle d'un disque de rayon R d'aire identique².

²Opérations réalisées grâce au logiciel Scion Image (Scion Corporation)

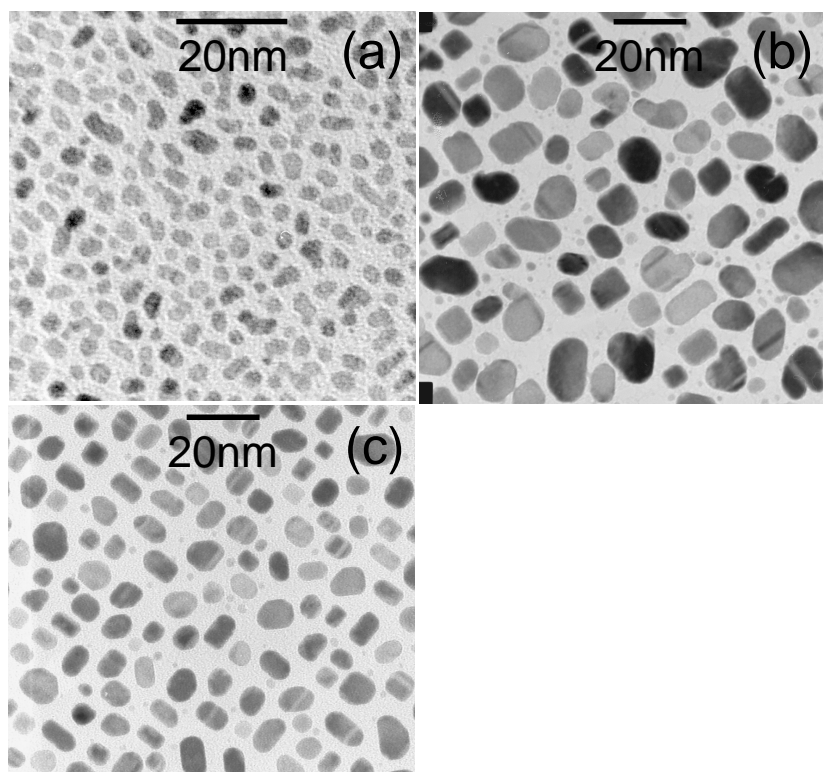


Figure 1.3: Vues planes MET obtenues par réplique au carbone d'échantillons de Pd/MgO(001) élaborés durant les expériences de GISAXS *in situ*. (a) Dépôt équivalent de 0,9 nm de Pd à 550 K. (b) Dépôt équivalent de 3,0 nm de Pd à 650 K. (c) Dépôt équivalent de 3,0 nm de Pd à 740 K.

1.3.2 Fonction d'interférence déduite du MET

L'ajustement des données de GISAXS nécessite de connaître la fonction d'interférence. Les différentes modélisations tirées de la littérature [Lazzari, 2002] ne nous ont pas permis de reproduire de façon satisfaisante l'intensité diffusée près du faisceau spéculaire. Nous avons donc choisi d'utiliser les clichés de MET digitalisés contenant plusieurs milliers d'agrégats pour construire la fonction d'interférence. Tout d'abord, la fonction de corrélation de paire radiale est préalablement déterminée en évaluant la densité d'agrégats située à la distance r d'un agrégat origine³. Puis, la fonction d'interférence est déduite par transformée de Fourier. La limite de validité de

³Programme réalisé avec le logiciel Mathematica 4.0, Wolfram Research Inc.

cette analyse aux petits transferts de moments est conditionnée par la taille des images traitées. Pour des clichés présentant quelques milliers d'agrégats cette limite est voisine de $q = 0,1 \times 2\pi/D$ ou D est la distance moyenne entre agrégats. En deçà, la courbe devient trop bruitée. La courbe obtenue a ensuite été ajustée grâce à une fonction paramétrée (position et largeur du pic) pour pouvoir être appliquée à d'autres croissances :

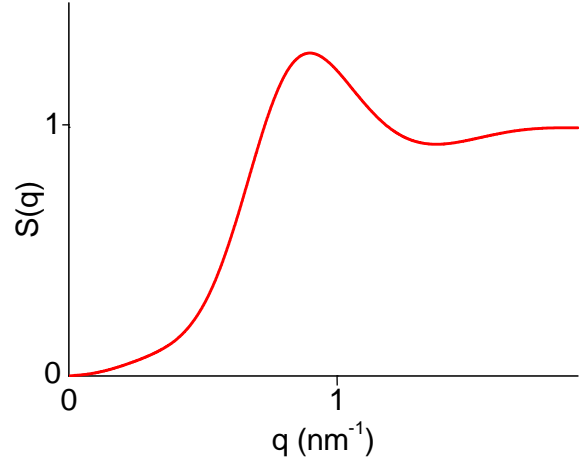
$$S(q) = S_1(q) + \omega \times e^{-\frac{A_1 D q}{\pi}} \times \cos(A_2 D q) \times \left(1 - \frac{1}{(1 + e^{A_3 D (q - \frac{A_4 \pi}{D})})}\right)$$

avec

$$S_1(q) = 1 - \frac{1}{1 + e^{A_5 D (q - \frac{A_6 \pi}{D})}}$$

D est la distance inter-agrégat et ω est la paramètre de désordre. Les coefficients numériques A_i ont été déduits de l'analyse des clichés de MET pour le dépôt à 550 K (figure 1.4) et sont : $A_1=1,43$; $A_2=0,84$; $A_3=1,33$; $A_4=1,5$; $A_5=1,7$ et $A_6=1,13$.

Figure 1.4: Fonction d'interférence déduite de l'analyse des clichés de MET pour un dépôt à 550K.



1.3.3 Analyse quantitative des clichés GISAXS

L'analyse des données de GISAXS s'appuie sur deux hypothèses que je rappelle ici brièvement. Etant en condition d'incidence rasante, le substrat a un coefficient de réflexion proche de 1 et donc les agrégats sont à la fois sensibles à l'onde incidente et à l'onde réfléchie. Par conséquent, il est nécessaire de traiter le processus de diffusion des rayons X par les agrégats dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA) [Rauscher *et al.*, 1999; Sinha *et al.*, 1988]. La seconde hypothèse concerne la description statistique d'une assemblée d'agrégats. Sauf indication contraire, l'approximation utilisée est l'approximation de monodispersité locale (LMA) [Pedersen, 1994; Pedersen *et al.*, 1997] qui consiste à supposer que les agrégats sont de taille identique sur des domaines de dimension au moins égale à la longueur de cohérence du faisceau. L'analyse des données de GISAXS se fait en deux étapes (*i.e.* figure 1.5). Les paramètres morphologiques du dépôt (formes, tailles, distances...) sont ajustés simultanément sur deux coupes expérimentales. L'une est effectuée selon la direction parallèle à la surface, (q_y), au maximum d'intensité en q_z (à l'angle d'émergence critique) et l'autre est effectuée perpendiculairement à la surface à la position du pic d'interférence en q_y . Ensuite une image GISAXS 2D est simulée avec les paramètres ajustés et confrontée au cliché expérimental. Si l'accord est bon, les paramètres sont validés.

Pd/MgO(001) à 550 K

Pour le dépôt de 0,9 nm de Pd sur MgO(001) à 550 K, les images de GISAXS expérimentale et simulée montrent un bon accord (figure 1.5). Du point de vue de la morphologie, le comportement asymptotique de l'intensité dans la direction q_z (encart : pente de valeur -3) confirme l'hypothèse que la forme moyenne des agrégats est sphérique. L'ensemble des paramètres morphologiques est consigné dans le tableau 1.1.

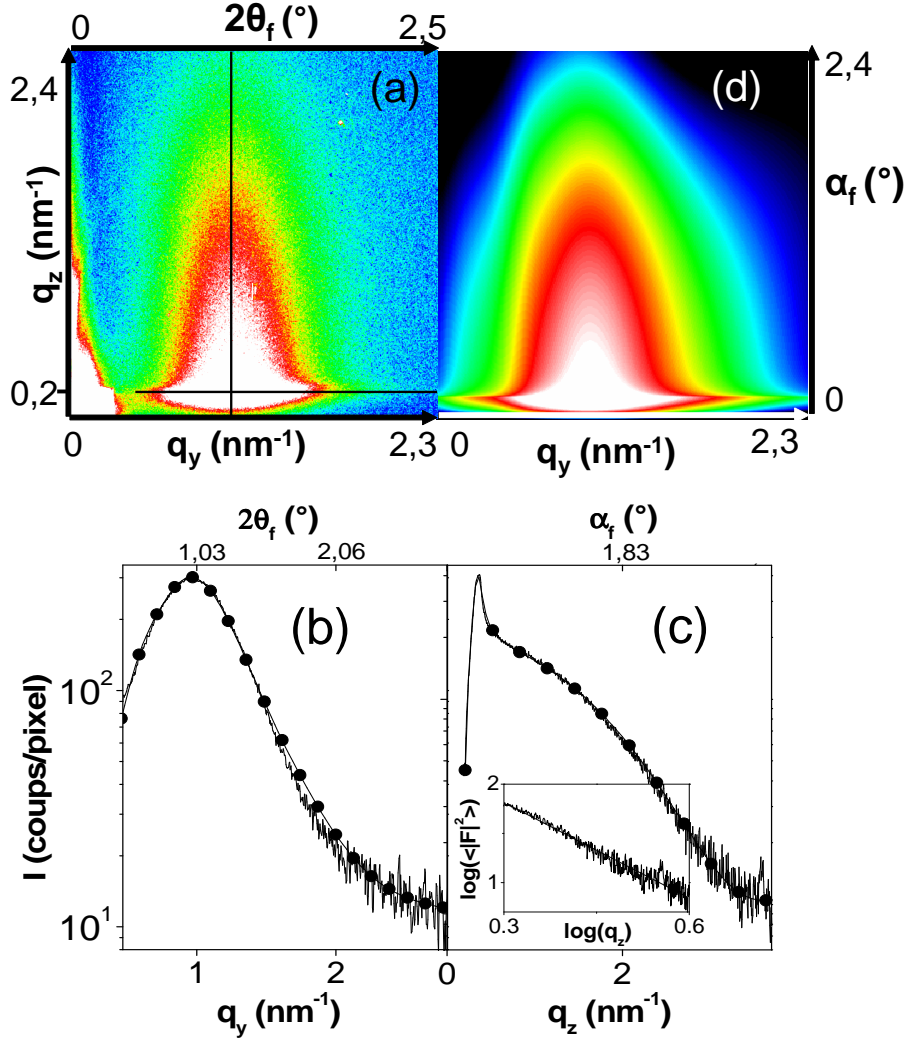


Figure 1.5: Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K. (a) Cliché expérimental. (b) Coupe expérimentale (-) effectuée parallèlement à la surface et correspondant à la ligne horizontale en (a); (○) meilleur ajustement de la coupe expérimentale. (c) Similaire à (b) mais pour une coupe perpendiculaire à la surface correspondant à la ligne verticale en (a). L'encart montre le comportement asymptotique de l'intensité. (d) Cliché GISAXS simulé à partir des paramètres déduits de l'ajustement simultané des deux coupes parallèle et perpendiculaire à la surface. L'intensité est représentée sur une échelle logarithmique. La même échelle est utilisée pour le cliché expérimental et le cliché simulé.

Pd/MgO(001) à 650 K

Pour le dépôt de 0,1 nm de Pd/MgO(001) à 650 K les images expérimentale et simulée de GISAXS sont présentées sur la figure 1.6. Comme aucune

image de MET n'a été réalisée pour ce dépôt de Pd, nous nous sommes appuyés sur des résultats antérieurs proposant une forme pyramidale à base carrée [Henry *et al.*, 1991]. Un très bon accord est obtenu entre la simulation et l'expérience. Le pic d'interférence est peu marqué car la quantité de matière déposée est faible. En effet la nucléation étant aléatoire, les agrégats croissent initialement quasiment indépendamment les uns des autres, ils forment "un gaz" d'agrégats. Soulignons aussi l'étroitesse des distributions de tailles.

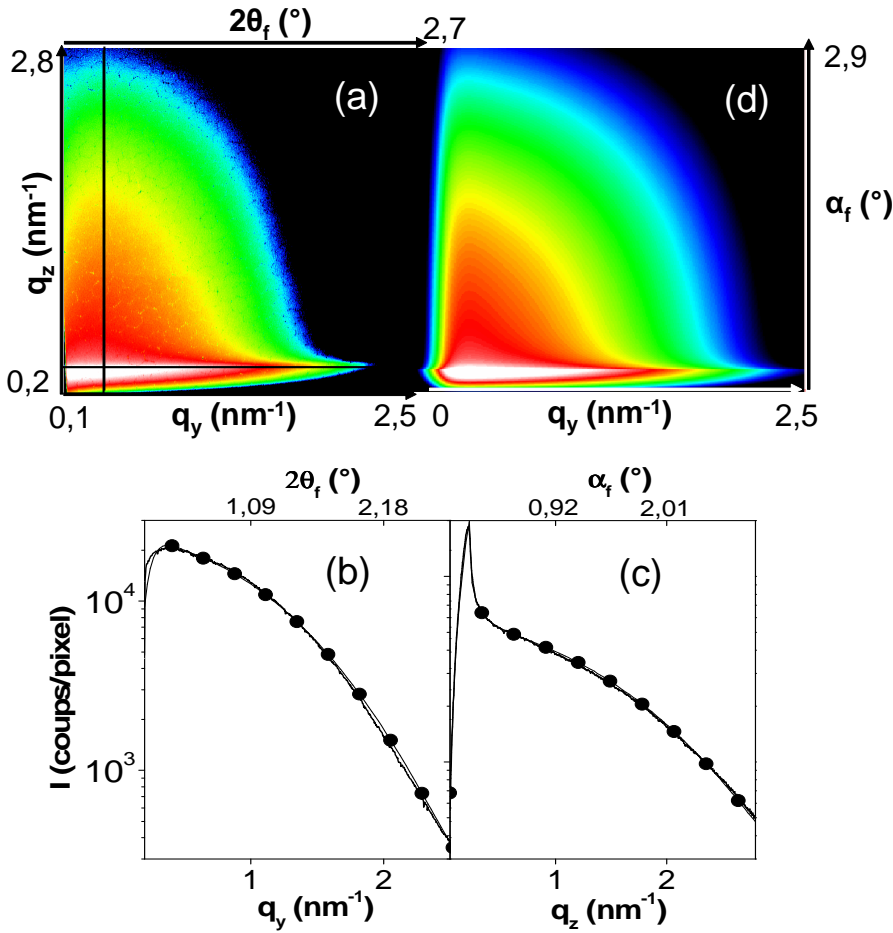


Figure 1.6: Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 0,1 nm de Pd à 650 K. Même légende que pour le dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K.

Pour le dépôt de 1 nm, la figure 1.7 montre des clichés GISAXS expérimentaux et les images simulées correspondantes. Les mesures ont été ef-

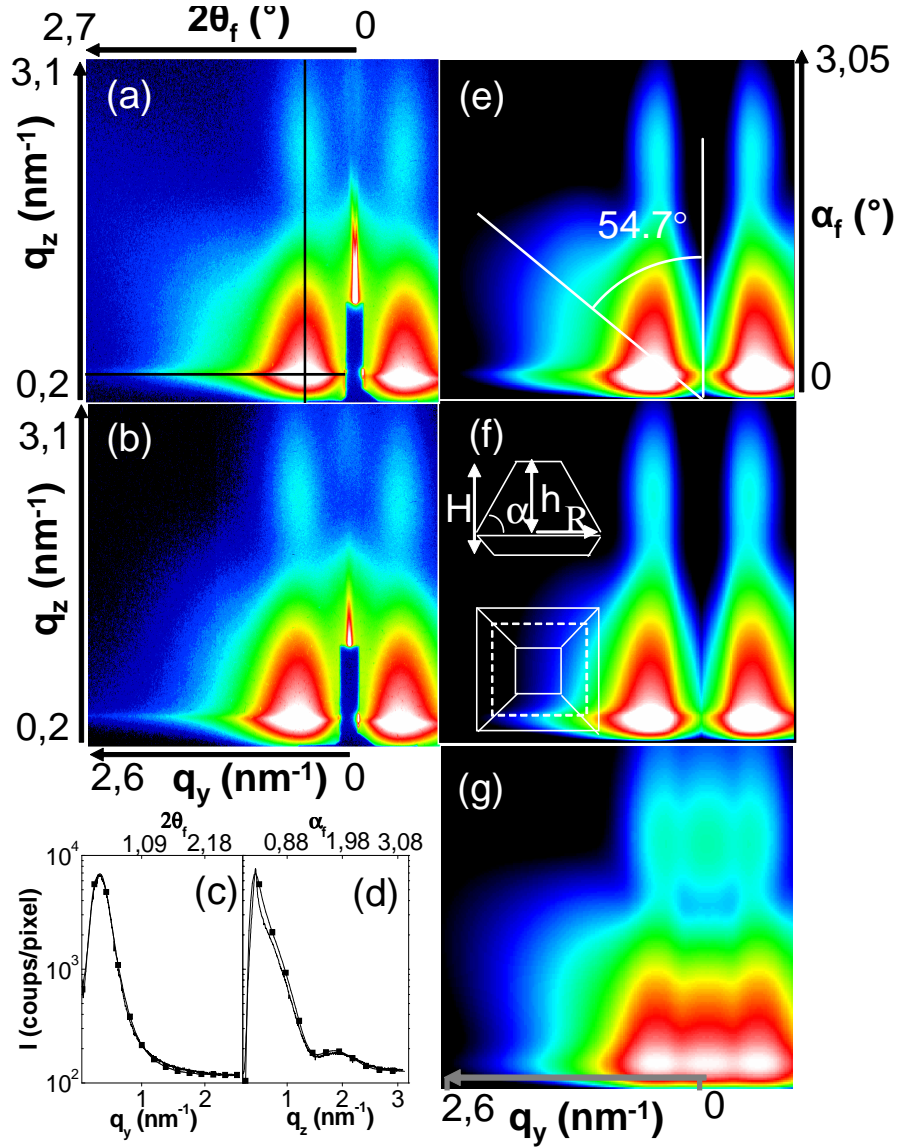


Figure 1.7: Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 1 nm de Pd à 650 K. (a) Le faisceau incident est aligné selon la direction MgO[110]. (b) est identique à (a) avec le faisceau incident aligné selon la direction MgO[100]. Les lignes continues montrent la position des coupes pour ajuster les paramètres. (c) et (d) : coupes expérimentales respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface. (-) données expérimentales et (■) meilleurs ajustements obtenus avec des octaédres tronqués dans l'approximation LMA. (e) et (f) : images GISAXS simulées respectivement de (a) et (b). (g) est identique à (e) d'un point de vue morphologique mais la simulation est faite dans le cadre de l'approximation de découplage (DA). Notons que nous n'avons pas simulé la tige spéculaire visible expérimentalement. L'intensité est représentée sur une échelle logarithmique pour les expériences et les simulations. L'échelle est aussi celle utilisée pour les coupes.

fectuées avec le faisceau incident parallèle aux directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ du MgO(001). Le cliché GISAXS mesuré dans la direction $\langle 110 \rangle$ montre une tige de diffusion à $54,7^\circ$ par rapport à la normale à la surface contrairement à celui mesuré dans la direction $\langle 100 \rangle$. Les agrégats sont donc anisotropes et exposent des facettes de type (111). En outre, la diffusion perpendiculaire à la surface a des rebonds bien marqués (jusqu'au troisième ordre) révélant la présence de facettes (001) et une étroite distribution de hauteurs. Pour reproduire l'ensemble des caractéristiques du GISAXS il est nécessaire d'utiliser une forme d'octaèdre tronqué. Les autres formes testées (*i.e.* pyramide à base carrée) ne permettent pas de reproduire aussi bien la diffusion observée. Le cubo-octaèdre tronqué qui lui est très proche est la forme qui a été déduite des études par microscopie électronique, c'est aussi la forme d'équilibre. Globalement, l'intensité expérimentale est très bien reproduite par les simulations, cependant des défauts persistent à très petits angles (à proximité de la tige spéculaire). L'approximation LMA sousstime le signal diffusé tandis que l'approximation DA le surestime. Pour traiter quantitativement l'intensité diffusée dans cette partie de l'espace réciproque il est nécessaire de prendre en compte le couplage entre la taille des agrégats et la distance qui les sépare. Cette approche a été abordée et les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 1.5.3, page 92.

Pd/MgO(001) à 740 K

Pour le dépôt à 740 K de 3 nm de Pd sur MgO(001), la forme obtenue est également octaédrique. La figure 1.8 montre un bon accord entre les images expérimentale et simulée.

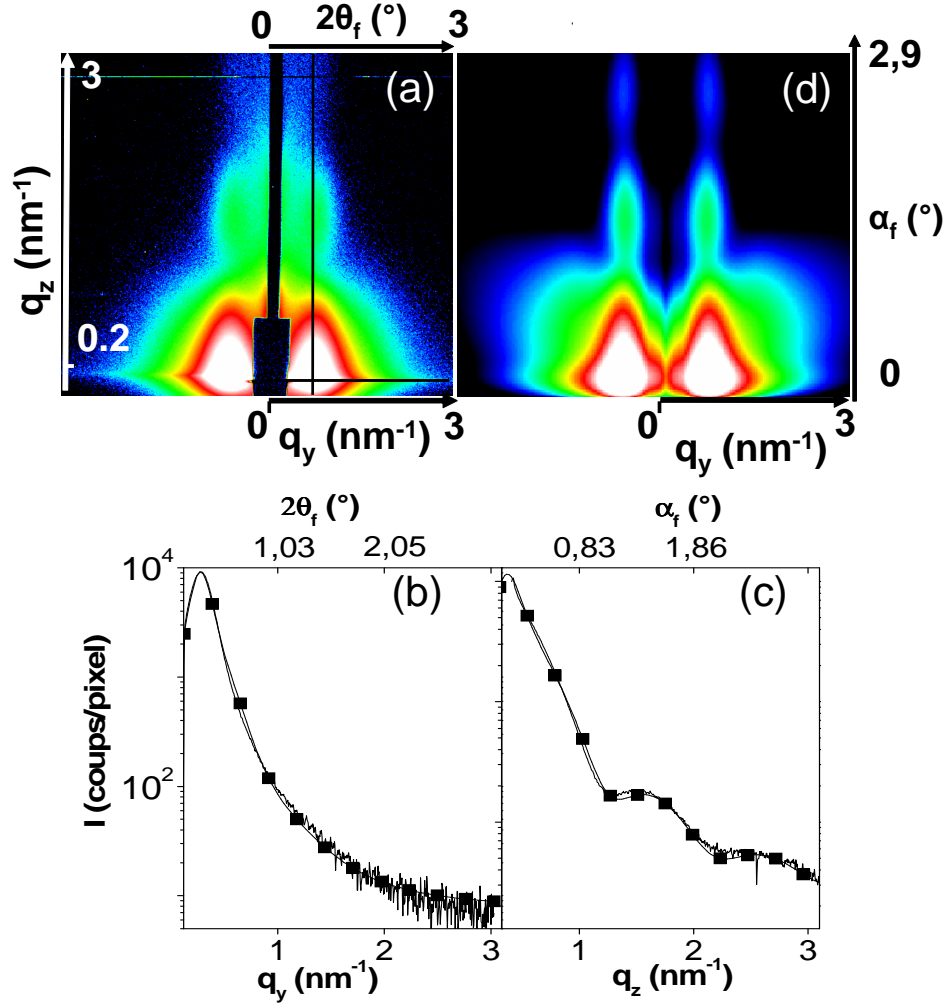


Figure 1.8: Clichés GISAXS obtenus pour un dépôt de 3,0 nm de Pd à 740 K. Même légende que pour le dépôt de 0,9 nm de Pd à 550 K.

1.4 Discussion

1.4.1 Comparaison GISAXS-MET

Comparons les paramètres dimensionnels déduits du MET et du GISAXS pour les dépôts de 0,9 nm de Pd à 550 K et de 3,0 nm de Pd à 740 K. Dans ce dernier cas, un très bon accord est observé pour tous les paramètres, validant par la même occasion les mesures expérimentales et l'analyse. Pour le dépôt à 550 K, la largeur σ_r de la distribution des rayons des agrégats

est bien ajustée, mais la taille ainsi que la distance inter-agrégats sont 20% plus petites que celles déduites des clichés de MET. Soulignons tout d'abord que la statistique de mesure du MET est très inférieure à celle du GISAXS. De ce fait la différence peut provenir d'inhomogénéités spatiales. En ce qui concerne l'analyse GISAXS, la forme des agrégats a été modélisée par une sphère tronquée or les images MET nous révèlent que la forme n'est pas bien définie, parfois allongée. Par conséquent l'approximation effectuée est sans doute trop grossière.

1.4.2 Construction de Wulff

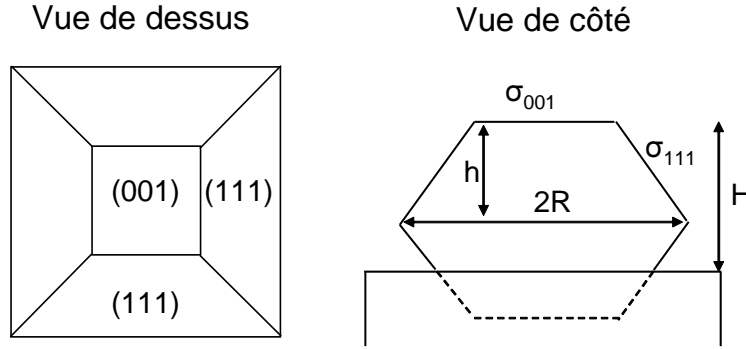


Figure 1.9: *Forme octaédrique tronquée considérée.*

La croissance de Pd/MgO à 650 K a été étudiée depuis la nucléation jusqu'à la coalescence des agrégats. Au cours du dépôt, la distance inter-agrégat décroît entre 0 et 0,3 nm de Pd déposé (nucléation d'agréats), reste constante jusqu'à 1,5 nm (croissance des agrégats) et enfin augmente (coalescence). Au cours de la phase de croissance, l'analyse de la forme des agrégats indique que les agrégats sont des octaèdres tronqués à base carrée et que leur rapport d'aspect ($H/2R=0,6$ et $h/2R=0,45$) reste constant (figure 1.2). Ces observations démontrent qu'à 650 K la mobilité des atomes de Pd est suffisante pour que les agrégats atteignent leurs formes d'équilibre. L'octaèdre tronqué à base carrée, dont nous avons ajusté les paramètres et simulé le GISAXS (figure 1.7), est très proche de la forme d'équilibre attendue à partir

de la construction de Wulff-Kaishew [Wulff, 1901; Kaishew, 1952] : le cubo-octaèdre tronqué [Henry, 1998]. Le degré de troncature du cubo-octaèdre est fonction de l'énergie d'interface β entre Pd(001) et MgO(001). L'énergie d'interface peut donc être évaluée à partir des données morphologiques (figure 1.9) :

$$\beta = 2\sigma_{001} \left[1 - \frac{H}{2R} \times \frac{\sigma_{111}}{\sigma_{001}} \times \frac{1}{\sin(\theta)} \right]$$

où $\sigma_{001}=1,64 \text{ J/m}^2$ (respectivement, $\sigma_{111} = \sqrt{3}/2 \sigma_{001}$) est l'énergie spécifique de surface des facettes (001) (respectivement (111)) et $\theta=54,7^\circ$ est l'angle entre les facettes (001) et (111) [Liu et al., 1991; Shi, 1987]. On déduit de cette relation $\beta=1,1 \text{ J/m}^2$ qui est proche de la valeur $0,947 \text{ J/m}^2$ déduite des mesures d'angle de contact d'une goutte de Pd déposée sur MgO(001) et de récentes données expérimentales obtenues par MET donnant $0,91 \text{ J/m}^2$ [Moodie et al., 1977; Graoui et al., 1998]. Une analyse quantitative précise des clichés de GISAXS permet donc de remonter à la forme d'équilibre des agrégats et ceci *in situ* sans destruction de l'échantillon. Durant la coalescence la forme d'équilibre n'est plus préservée car la diffusion du Pd n'est pas suffisante pour que les agrégats qui ont coalescés se réordonnent et forment de nouveau un cubo-octaèdre.

1.4.3 Distribution de hauteurs

Dans le régime de nucléation, les distributions de hauteurs et de largeurs sont semblables et étroites. Ensuite, au cours de la croissance et quelque soit la température de dépôt, la distribution de hauteurs devient beaucoup plus étroite que la distribution de largeurs (tableau 1.1). Divers mécanismes de croissance permettent d'interpréter ce résultat (figure 1.10). La croissance des facettes (111) a pour origine la diffusion des atomes sur la surface et le dépôt direct par la phase gazeuse, tandis que les facettes (001) au sommet sont isolées à cause de la barrière de Schwoebel [Schwoebel et al., 1966; Ehrlich et al., 1966] à franchir entre les facettes (111) et le plan (001). Le plan supérieur croît donc essentiellement par dépôt direct. La hauteur d'un

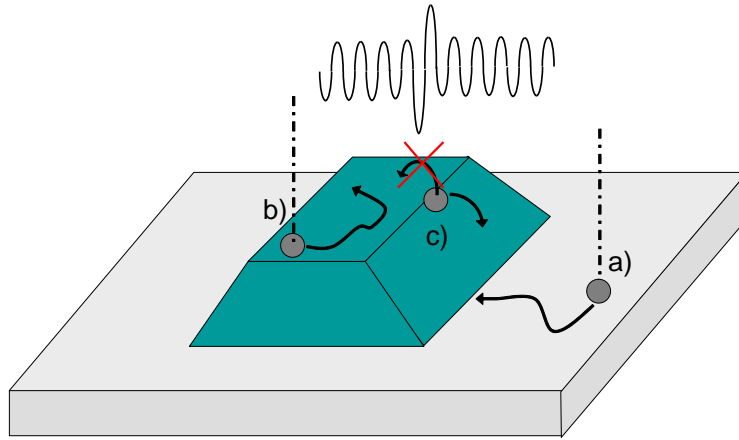


Figure 1.10: Schéma de principe des mécanismes de croissance à l'origine de la différence de largeur à mi-hauteur des distributions de largeurs des facettes (111) et des terrasses (001). (a) Croissance des facettes (111) par diffusion des adatoms sur la surface jusqu'à l'agrégat. (b) Croissance des terrasses (001) par dépôt direct. (c) Barrière énergétique (Schwoebel) à franchir pour parvenir par diffusion sur la terrasse (001) depuis la facette (111).

agrégat est donc peu sensible à son environnement local, ce qui rend la distribution étroite. Enfin la coalescence d'agrégats affecte considérablement plus la distribution de largeurs que la distribution de hauteurs et ceci d'autant plus que la coalescence est partielle (figure 1.11).

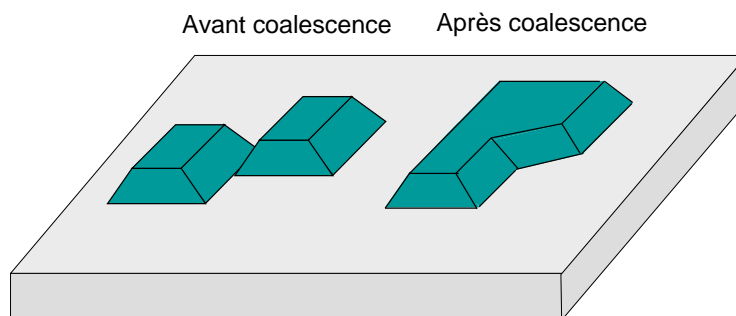


Figure 1.11: Schéma de principe de la coalescence partielle de deux agrégats.

1.5 Contribution des corrélations Taille-Distance à l'intensité diffusée

1.5.1 Mise en évidence des corrélations

Nous avons montré que pour les grands transferts de moment, seule la description morphologique des agrégats intervient dans le calcul de l'intensité diffusée. En dehors de cette limite, les corrélations spatiales entre agrégats doivent être prises en compte (*i.e.* pic d'interférence). Les hypothèses utilisées pour calculer l'intensité diffusée sont soit l'approximation DA, pour laquelle la taille (forme, orientation...) et la distance entre agrégats sont indépendantes, soit l'approximation LMA, pour laquelle les agrégats sont supposés identiques sur une surface supérieure à l'aire de cohérence du faisceau ($\sim 1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Comparons ces deux approximations dans le cas du dépôt de 0,9 nm Pd/MgO à 550 K (figure 1.12). Dans le cadre de l'approximation DA, la diffusion "incohérente" domine l'intensité diffusée pour les petits ($q_y R < 1$) et les grands transferts de moments ($q_y R > 3$). Près du pic d'interférence, la situation est renversée au profit du terme cohérent. Dans le cadre de l'approximation LMA, l'intensité diffusée est proche de celle calculée avec l'hypothèse DA sauf aux très petits angles (au voisinage du faisceau réfléchi), où elle est beaucoup moins intense. La différence principale entre ces deux hypothèses se traduit donc par la présence ou pas d'intensité près de la tige spéculaire (voir aussi figure 1.7e et g). Expérimentalement les mesures montrent une réduction très importante de l'intensité près du faisceau réfléchi que seule l'approximation LMA peut reproduire. Néanmoins cette approximation n'est pas correcte au vue des images MET sur lesquelles il n'apparaît pas de zone homogène contenant des agrégats de tailles identiques (figure 1.3). A défaut de décrire correctement l'arrangement spatial des agrégats, l'approximation LMA met en évidence la présence de corrélations entre les agrégats et constitue donc une manière commode de les prendre en compte. Elle est presque toujours utilisée dans la littérature bien que souvent non

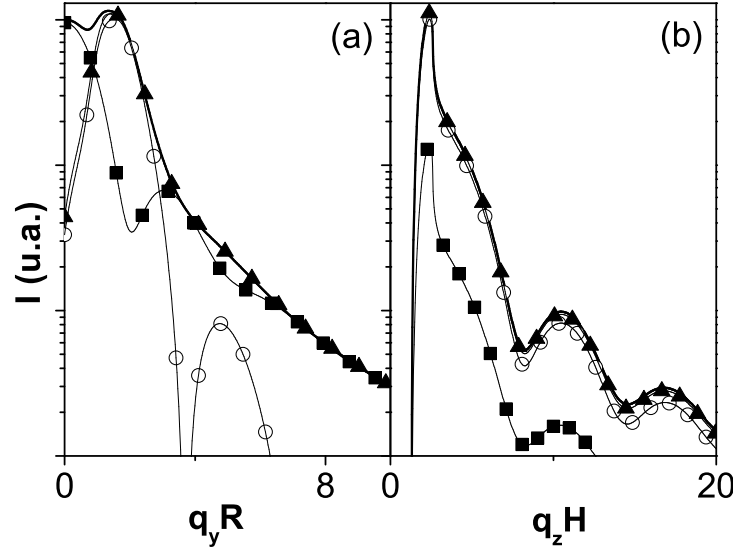


Figure 1.12: (a) Intensité GISAXS calculée en fonction de $q_y R$ pour un agrégat cylindrique dans le cadre de l'approximation DWBA. (\circ), $I_1 = S(q_y R) \times \langle |F(q_y R)| \rangle^2$, diffusion dite "cohérente"; (\blacksquare), $I_2 = \langle |F(q_y R)|^2 \rangle - \langle |F(q_y R)| \rangle^2$, diffusion dite "incohérente"; Ligne continue épaisse : $I_1 + I_2$, i.e. l'intensité GISAXS dans le cadre de l'approximation de découplage (DA). (\blacktriangle), intensité GISAXS dans le cadre de l'approximation de monodispersité locale (LMA). (b) Intensité GISAXS calculée en fonction de $q_z H$. Même légende que pour (a). Les valeurs numériques utilisées sont celles de l'ajustement fait pour le dépôt de 0,9 nm de Pd/MgO(001) à 550 K.

justifiée.

1.5.2 Corrélations Taille-Distance déduites du MET

Pour caractériser les corrélations spatiales entre agrégats, une analyse statistique de l'environnement local des agrégats sur les images MET a été entreprise⁴. Il apparaît que la taille d'un agrégat est essentiellement indépendante de celles de ses voisins (figure 1.13a). Par contre il existe une corrélation entre la distance qui sépare deux agrégats et leurs tailles respectives (figure 1.13b) : deux gros agrégats sont plus éloignés l'un de l'autre que ne le sont les petits. Il existe donc un volume d'exclusion. Pour comprendre les mécanismes de croissance responsable de cet effet il faut analyser la relation

⁴Programme réalisé avec le logiciel Mathematica 4.0, Wolfram Research Inc.

entre l'aire de déplétion autour d'un agrégat et sa taille. Dans le régime de dépôt inférieur à la monocouche, des simulations numériques type Monte-Carlo Cinétique [Bartelt *et al.*, 1999; Bartelt *et al.*, 1998; Bartelt *et al.*, 1996; Bardotti *et al.*, 1998] ainsi que des prédictions fondées sur une modélisation déterministe du taux de croissance des agrégats [Gibou *et al.*, 1999] semblent indiquer que l'aire de la zone de déplétion est proportionnelle à la taille des agrégats. Des résultats similaires ont été obtenus durant le régime de coalescence pour la croissance de gouttelettes et observés expérimentalement [Brinkmann *et al.*, 2000].

1.5.3 Signature des corrélations en GISAXS

Principe

Nous avons introduit théoriquement, dans le cadre du modèle du paracristal 1D, des corrélations Taille-Distance entre les agrégats dans le calcul du GISAXS pour dépasser les deux approximations standard LMA et DA (2.3.3, page 55). Rappelons le principe du calcul : sur un axe sont agencés pas à pas des agrégats ; la distance qui sépare deux agrégats successifs suit une loi de probabilité dont la valeur moyenne D dépend de leurs tailles. Nous avons choisi en première approximation la loi la plus simple, affine :

$$D = D_0 + \alpha(\Delta R_{\text{agrégat}} + \Delta R_{\text{agrégat suivant}}) \quad (1.1)$$

où $\Delta R_{\text{agrégat}}$ et $\Delta R_{\text{agrégat suivant}}$ sont les écarts à la taille moyenne de l'agrégat considéré et de l'agrégat suivant. La largeur de la distribution de distances, σ_D , est un paramètre indépendant de la taille des agrégats. Un calcul exact et analytique de l'intensité GISAXS a été obtenu pour des objets ponctuels ou en forme de bâtonnets. Cette approche peut paraître grossière pour modéliser un arrangement bidimensionnel d'agrégats de formes tridimensionnelles. Néanmoins l'objet du calcul est d'évaluer l'effet des corrélations entre agrégats sur l'intensité diffusée et leur forme exacte n'est probablement pas essentielle. Par ailleurs nous avons montré que la limite en $q \rightarrow 0$ de l'intensité diffusée par des objets ponctuels ou des bâtonnets est identique indiquant que

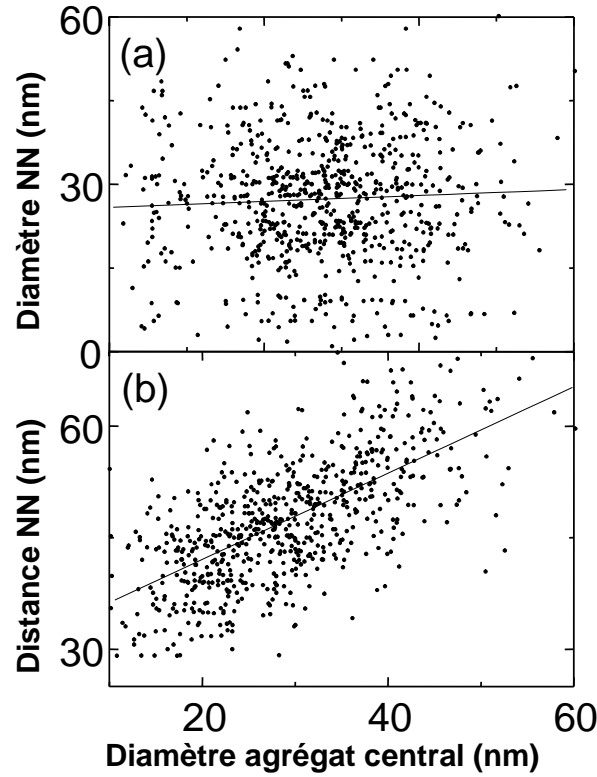


Figure 1.13: (a) Corrélation entre le diamètre (équivalent) d'une particule 'centrale' et le diamètre (équivalent) de ses plus proches voisines (NN) pour le dépôt de Pd/MgO(001) à 650 K. La pente de la régression linéaire est de 0,043. A titre d'information les pentes des régressions linéaires pour les croissances effectuées à 550 K et 740 K sont respectivement de -0,008 et 0,034. Il n'y a donc pas de corrélation significative entre les tailles d'agrégats voisins. (b) corrélation entre le diamètre (équivalent) d'une particule 'centrale' et la distance qui la sépare de ses plus proches voisines (NN). La pente de la régression linéaire est de 0,58. A titre d'information la pente est de 0,40 à 550 K et de 0,35 à 740 K. La distance qui sépare deux agrégats voisins est donc clairement corrélée à leurs tailles.

le résultat peut vraisemblablement être généralisé à d'autres formes d'agrégats sans que cela ne change substantiellement la valeur de l'intensité diffusée près du faisceau spéculaire. Bien sûr, la décroissance de l'intensité à grand q n'est pas correctement évaluée dans ce modèle puisqu'elle dépend exclusivement de la forme des agrégats. Pour simuler l'intensité diffusée sur tout l'espace angulaire de mesure, il faut rendre artificiellement diffus le bord des agrégats. En d'autres termes, le facteur de forme est ajusté en multipliant la

fonction sinus cardinal (bâtonnet) par une exponentielle décroissante.

Cette hypothèse permet de reproduire correctement la diffusion à tous les transferts de moment et donne des paramètres morphologiques proches de ceux trouvés dans le cadre de l'approximation LMA pour des agrégats de formes tridimensionnelles (sphère tronquée, pyramide à base carrée...). Mais surtout, un bon ajustement est obtenu pour les petits q , permettant d'évaluer le rôle des corrélations à travers le coefficient α qui traduit l'influence de la taille des agrégats sur la distance qui les sépare, et le coefficient σ_D qui précise si cette distance est bien définie.

Résultats

Nous avons fait cette analyse pour les croissances de Pd sur MgO(001) à 300, 550, 650 et 740 K. Les résultats des ajustements des coupes GISAXS dans le plan de la surface (à $\alpha_f = \alpha_c$) sont présentés sur la figure 1.14. Leur pertinence est fortement dépendante du nombre de points mesurés près du faisceau spéculaire.

Les paramètres déduits des ajustements α/α_0 ainsi que σ_D/D sont représentés sur les figures 1.15 et 1.16.

L'ajustement des données pour toutes les températures et montants déposés conduit à un coefficient de couplage α proche de $\alpha_0 = D/2R$ (sauf pour les faibles dépôts à 650 K pour lesquels l'ajustement n'est pas bon). Cette valeur est nécessaire à l'obtention d'un minimum d'intensité bien marqué pour $q \rightarrow 0$. Le système est donc invariant par changement d'échelle : la distance entre agrégats adjacents est proportionnelle à la somme de leur rayon. Cette invariance ne se manifeste cependant que sur une fenêtre étroite de taille du fait de la largeur finie de la distribution de tailles. En outre σ_D est proche de 0, démontrant qu'il n'y a pas de désordre de distance intrinsèque, comme si le système était un empilement de "disques durs", le désordre de position provenant uniquement du désordre de taille. Ces "disques durs" peuvent être assimilés aux cellules de Voronoï. Elles résultent d'un découpage de la surface par des polyèdres qui entourent chaque agrégat et dont les arêtes sont à mi-

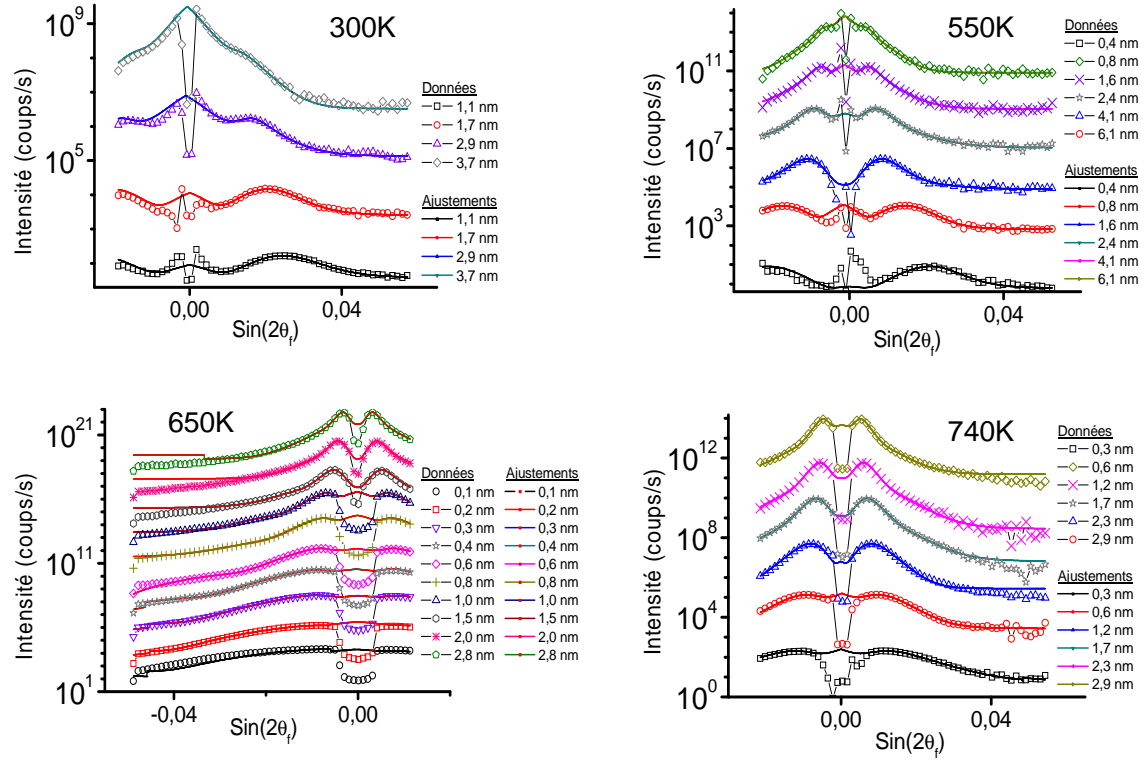


Figure 1.14: Ajustements des coupes GISAXS en fonction de $\sin(2\theta_f)$ (à $\alpha_f = \alpha_c$) pour différents montants de Pd déposé et à différentes températures. Les ajustements sont corrects sauf principalement pour les faibles dépôts de Pd à 650 K (0,1 - 1,5 nm) pour lesquels la décroissance de l'intensité en $q \rightarrow 0$ n'est pas bien reproduite.

distance entre deux agrégats adjacents. Le coefficient α déduit des données de GISAXS est proche de celui déduit des images MET aux températures de 550 K et 740 K pour lesquelles des clichés MET ont été réalisés. Ceci démontre que la croissance des agrégats est fortement dépendante de leurs environnements locaux et que la technique de GISAXS y est sensible. Cet outil peut donc servir à déterminer les corrélations locales entre agrégats et pas uniquement les paramètres moyens que sont la taille et la distance au premier voisin.

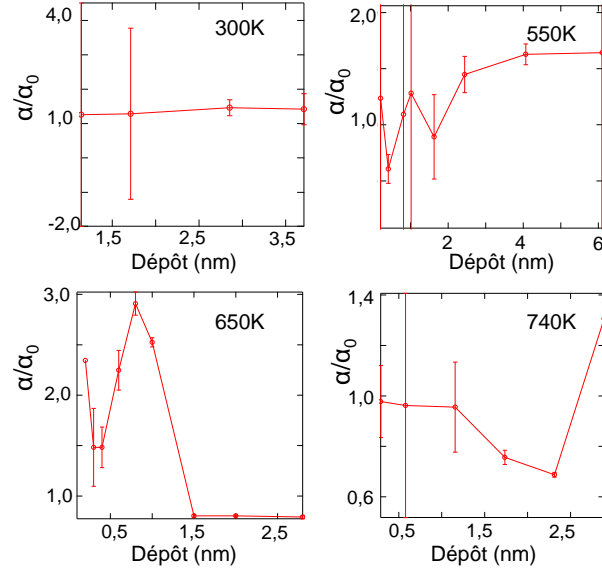


Figure 1.15: Ajustement du paramètre α pour différents montants de Pd déposé et à différentes températures.

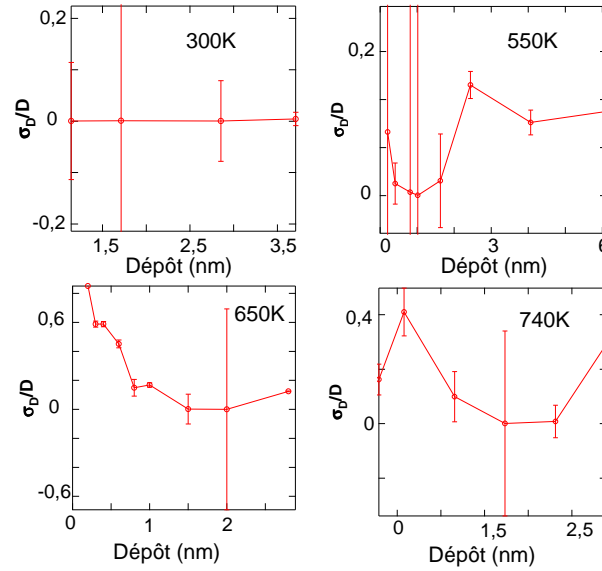


Figure 1.16: Ajustement du paramètre σ_D pour différents montants de Pd déposé et à différentes températures.

1.6 Conclusion

La technique de GISAXS permet, en temps réel, de sonder la croissance d'agrégats sur une surface. Il est de ce fait possible de caractériser l'évolution morphologique d'un dépôt de façon non destructive et dans un laps de temps relativement court. Cependant, l'analyse des clichés est délicate. Pour parvenir à une description quantitative de la croissance, il faut tenir compte de toute la diffusion diffuse mesurée. La forme et la taille des agrégats peuvent être obtenues en analysant l'intensité diffusée à grands transferts de moment. En ce qui concerne la distance inter-agrégats ainsi que les corrélations d'ordres supérieurs (Taille-Distance), l'analyse est plus difficile car il n'existe pas dans le cas général d'expression de l'intensité tenant compte par exemple des effets de déplétion autour des agrégats qui sont induits par les mécanismes de croissance. Il faut avoir recours à des approximations. Les approximations standard LMA et DA permettent d'estimer la distance moyenne entre les agrégats, cependant des défauts persistent dans les images simulées car les corrélations entre agrégats ne sont pas prises en compte proprement. Pour y remédier, nous avons développé un modèle de corrélations Taille-Distance entre agrégats qui met en évidence le rôle prépondérant de ce facteur sur l'intensité diffusée près de l'origine du réseau réciproque. Cependant, l'analyse est unidimensionnelle et par conséquent l'information obtenue est encore relativement qualitative. Une perspective importante dans la poursuite de ce travail serait donc de trouver une formulation bidimensionnelle au problème de la diffusion par des agrégats.

Troisième partie

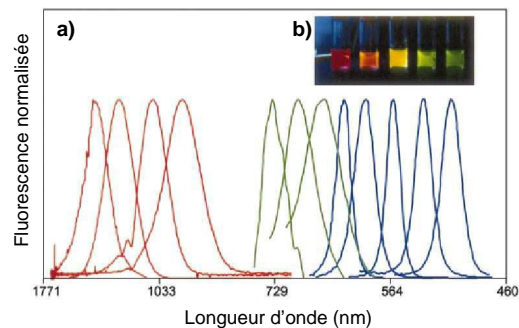
Croissance auto-organisée de nanostructures de cobalt

CHAPITRE 1

Contexte de l'étude des systèmes auto-organisés

La réalisation d'objets de tailles nanométriques sur une surface offre des perspectives nouvelles en physique fondamentale et en termes d'applications. A cette échelle, les propriétés physiques de la matière peuvent différer notablement de celles du matériau massif. Par exemple, le confinement électronique tridimensionnel dans les nanostructures semiconductrices conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques (figure 1.1).

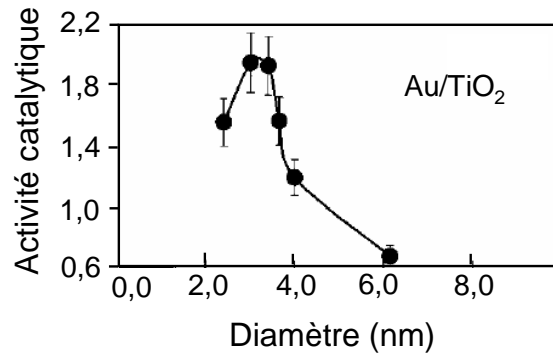
Figure 1.1: a) Spectres de photoluminescence de nanocristallites de diamètres différents. A droite, CdSe : 2,1→4,6 nm. Au centre, InP 3,0→4,6 nm. A gauche, InAs 2,8 → 6,0 nm. b) Image en vraie couleur de nanocristaux en milieu aqueux illuminés simultanément. Figure extraite de la référence [Bruchez et al., 1998].



Si les avancées dans le domaine de la micro-électronique sont les plus

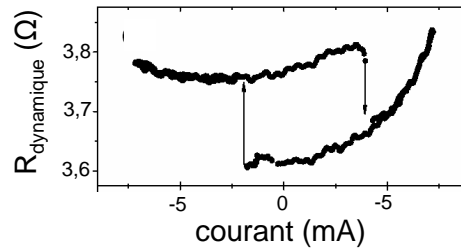
spectaculaires, la catalyse est de fait un domaine qui utilise les processus physiques à l'échelle nanométrique. La compréhension des paramètres clés qui déterminent l'activité catalytique des matériaux permet d'envisager l'amélioration du rendement et de la sélectivité réactionnelle. Par exemple, la taille des nanoparticules joue un rôle prépondérant en catalyse hétérogène. Ainsi l'or, lorsqu'il est sous forme de particules de 3 nm de diamètre catalyse activement l'oxydation du monoxyde de carbone tandis qu'il est complètement inactif si les particules sont de taille supérieure à 10 nm (figure 1.2).

Figure 1.2: *Activité catalytique de nanoparticules d'or en fonction de leur diamètre. La réaction est l'oxydation du monoxyde de carbone à 350 K sur une surface de $\text{TiO}_2(110)$. Figure extraite de la référence [Valden et al., 1998].*



Les études sur le magnétisme, motivées par les applications notamment dans le domaine du stockage de l'information ou de l'électronique de spin, permettent aujourd'hui de réaliser des structures de taille comparable aux grandeurs caractéristiques du magnétisme : longueur d'échange, largeur de parois. La compréhension et la maîtrise des processus physiques à l'origine du renversement de l'aimantation sont essentielles à la réalisation de mémoires stables et fonctionnant à hautes fréquences (figure 1.3).

Figure 1.3: *Réponse d'une vanne de spin, Co/Cu/Co de dimensions $50 \times 100 \text{ nm}^2$, sous l'injection d'un courant polarisé (durée du pulse de courant $\sim 300 \text{ ns}$). Figure extraite de la référence [Koch et al., 1994].*



Les propriétés physiques de ces nouveaux matériaux sont donc très sensibles à leur structure cristallographique, leur forme, leur taille ainsi qu'à

l'arrangement spatial des nano-objets qui les constituent. Il est par conséquent nécessaire de réaliser des objets identiques (figure 1.4).

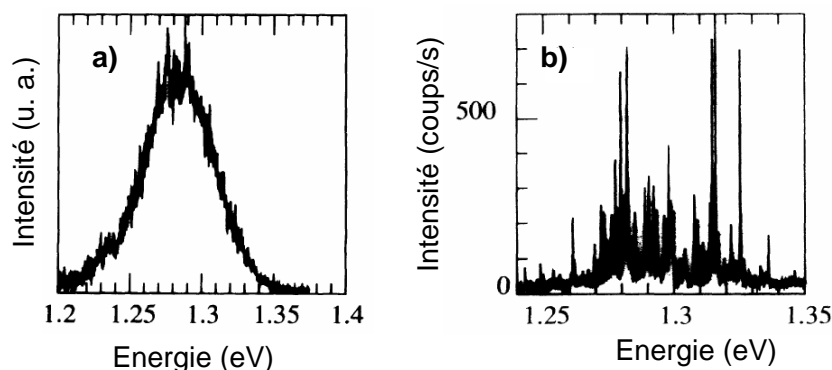


Figure 1.4: Spectres de photoluminescence de boîtes quantiques InAs dans GaAs sur un même échantillon mais sur une surface sondée différente. a) $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$. b) $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Dans ce dernier cas les raies d'émission de chacune des boîtes sont résolues mettant en évidence la disparité de leurs propriétés physiques et donc de leurs tailles. Figure extraite de la référence [Marzin et al., 1994].

Toutefois la fabrication contrôlée de nano-structures reste un défi. Si les techniques de lithographie électronique atteignent aujourd'hui les dimensions nanométriques, la qualité des nano-structures réalisées n'est pas optimale à cause des défauts (en particulier cristallins) générés lors de l'élaboration. En outre le temps de fabrication est long car les objets sont réalisés un par un. Le développement des techniques de dépôt telles que l'épitaxie par jet moléculaire permet aujourd'hui d'élaborer simultanément un nombre macroscopique de nano-objets, de qualité cristalline remarquable. Cependant l'évaporation des matériaux conduit en général à une assemblée désordonnée d'objets et à une large dispersion de tailles ($\geq 20\%$) du fait même des processus gouvernant la croissance : nucléation homogène ou hétérogène, compétition entre nanostructures voisines durant la croissance, mûrissement partiel vers une forme d'équilibre... Depuis le début des années 90, une voie prometteuse a émergée. L'étude des surfaces à l'échelle nanométrique a révélé, dans certains cas, l'existence d'une structuration spontanée et ordonnée de la surface (reconstruction, facettage), avec des périodes allant de 1 à 100 nm. Ce phé-

nomène d'auto-organisation des surfaces [Ibach, 1997; Shchukin & Bimberg, 1999; Rousset et al., 2002] peut servir de gabarit pour la croissance ordonnée de nanostructures, en répliquant le motif de la surface.

Différents types de nanostructuration de surfaces ont été explorés. La croissance ordonnée de nanostructures a été réalisée sur les marches d'une surface vicinale (figure 1.5a), en utilisant les contraintes élastiques induites par des agrégats enterrés (figure 1.5b), sur des surfaces nanostructurées grâce à un adsorbat (figure 1.5c), sur des reconstructions de surface (figure 1.5d), ou encore en mettant à profit la déformation de surface induite par un réseau de dislocations enterré (figure 1.5e-f).

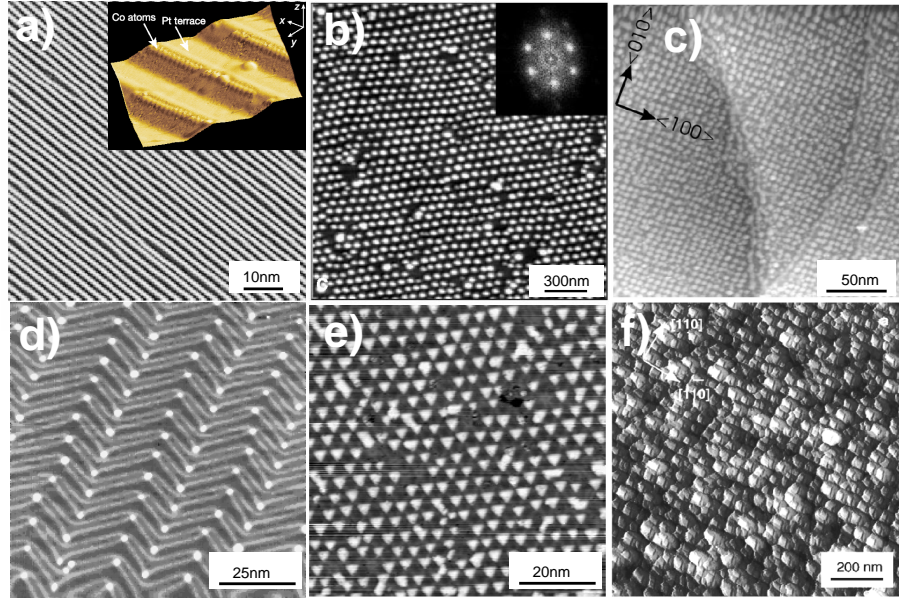


Figure 1.5: Différents cas d'auto-organisation de nano-structures sur une surface. a) Fils monoatomiques de cobalt sur la surface vicinale de Pt(997) [Gambardella et al., 2001]. b) Dernier plan d'un super-réseau de 60 périodes de boîtes quantiques de PbSe encapsulées dans $Pb_{(1-x)}Eu_xTe$ [Springholz et al., 1998]. c) Plots d'or (0,67 monocouche déposée) sur une surface d' $N/Cu(100)$ [Ellmer et al., 2002]. d) Plots de cobalt sur une surface d' $Au(111)$ [Voigtländer et al., 1991]. e) Plots de fer sur un réseau de dislocations formé par une bicouche de cuivre sur une surface de Pt(111) [Brune et al., 1998a]. f) Plots de germanium sur une surface de Si(001) nanostructurée par un réseau de dislocations enterrées [Leroy et al., 2003]. Figures extraites des références citées.

Cependant réaliser un motif périodique sur une surface n'est pas suffi-

sant, il faut parvenir à nucléer et faire croître une seule nanostructure par site. Pour cela la longueur de diffusion des atomes sur la surface est ajustée sur la distance inter-site en contrôlant le flux d'atomes déposés et la température du substrat [Brune, 1998b]. L'ajustement de ces deux paramètres expérimentaux peut se révéler être fastidieuse en effectuant uniquement des études *ex situ*. Les outils de caractérisation *in situ* permettent de sonder les mécanismes de croissance et donc de déterminer rapidement les meilleurs paramètres. Les grandeurs à caractériser sont la structure cristallographique des nanostructures, leurs tailles, leurs formes et leur répartition spatiale ce qui nécessite une grande dynamique de mesure spatiale. La microscopie en champs proche est l'outil le plus souvent utilisé, toutefois il est extrêmement difficile de sonder la structure atomique. La microscopie électronique à transmission n'a pas cet inconvénient mais les études *in situ* sont délicates. Au contraire, les techniques de diffusion des rayons X peuvent être mises en œuvre, dans des conditions expérimentales très diverses (ultra-vide, haute pression, température...). En outre la combinaison de la diffraction pour caractériser la structure à l'échelle atomique [Warren, 1990], et de la diffusion centrale [Guinier, 1955; Glatter & Kratky, 1982] pour étudier la morphologie à l'échelle nanométrique confère aux techniques de rayons X une grande dynamique de mesure spatiale. Nous avons donc combiné les deux techniques en condition d'incidence rasante pour caractériser la croissance auto-organisée de nanostructures.

Du point de vue des systèmes étudiés, nous nous sommes concentrés sur la croissance de plots de cobalt sur différents substrats nanostructurés :

- la reconstruction en chevrons de la surface d'Au(111) ; système modèle.
- la surface vicinale crantée d'Au(677) en collaboration avec le groupe de Sylvie Rousset du Groupe de Physique des Solides (Paris).
- la surface d'un film mince d'argent nanostructuré par un réseau de dislocations enterré à l'interface avec un substrat de MgO(001) ; système original.

CHAPITRE 2

Croissance auto-organisée de plots de cobalt sur Au(111)

2.1 Introduction

La croissance de plots de cobalt sur la surface d'Au(111) est sans doute l'exemple le plus célèbre de croissance ordonnée sur une surface métallique. Elle est rendue possible grâce à la structuration spontanée de la surface d'Au(111) à température ambiante, qui relaxe la contrainte liée à la sous-coordination des atomes de surface. Ainsi à 23 atomes du plan terminal correspondent 22 atomes du premier plan de volume. Cette reconstruction est donc désignée sous le nom de $22 \times \sqrt{3}$ en rapport avec la maille élémentaire. Elle a été caractérisée par GIXD [*Sandy et al., 1991*], STM [*Barth et al., 1990*] et diffraction d'Hélium [*Harten et al., 1985*]. Les atomes de surface passent successivement d'un empilement cubique à faces centrées à un empilement hexagonal compact. Ainsi, ils traversent des lignes de discommensuration où les atomes sont hors sites cristallographiques d'où une surélévation d'environ 0,03 nm caractérisée en STM par des lignes de corrugation blanches (figure 2.1 a). En outre la surface d'Au(111) a une symétrie

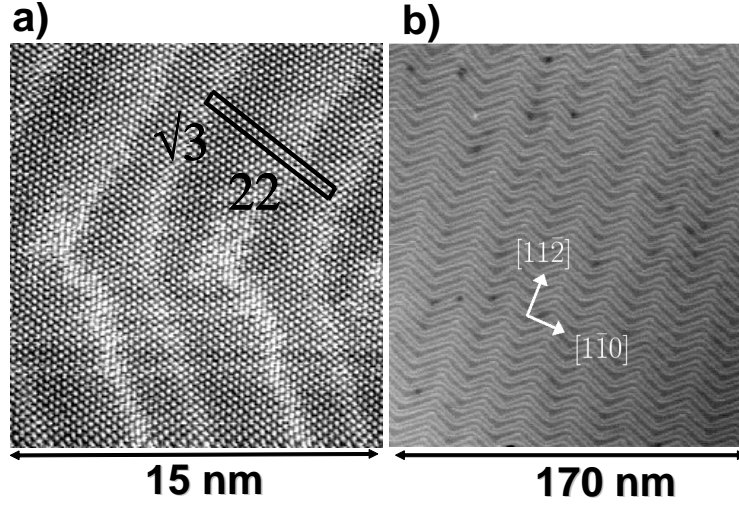


Figure 2.1: Images STM extraites des références [Repain, 2001; Chado, 2001]. Les lignes blanches sont caractéristiques des lignes de discommensuration séparant des zones d'empilement cubique à faces centrées et hexagonal compact. a) Image à l'échelle atomique, la période de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ est délimitée par un rectangle. b) La périodicité des chevrons apparaît à plus grande échelle, elle fait intervenir deux variants de la reconstruction tournés de 120° .

trois et les trois variants de la reconstruction doivent être observés. Une surstructure de la reconstruction, dite en chevrons [Sandy et al., 1991], de dimensions nanométriques est constituée de deux variants (figure 2.1 b). A plus grande échelle ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) on observe des domaines en chevrons désorientés de $\pm 120^\circ$ en accord avec la symétrie de la surface. C'est aux coudes de la reconstruction en chevrons que les agrégats de cobalt nucléent (figure 2.2a) grâce à un mécanisme d'insertion [Repain et al., 2002b]. Les particularités de ce système sont, sa robustesse en température puisqu'il est démontré que la croissance reste ordonnée sur une gamme de température allant de 120K à 400K [Padovani et al., 1999a], et une maille élémentaire d'environ 10 nm de côté, c'est à dire largement supérieure aux reconstructions de surface usuelles¹. La croissance de plots de cobalt dans le régime

¹Ce dernier point est essentiel car en terme d'applications la température de blocage des plots doit être supérieure à la température ambiante ce qui nécessite un volume de matière suffisant. Notons toutefois que jusqu'à présent les températures de blocage pour Co/Au(111) sont inférieures à 100 K [Fruchart, 2003a].

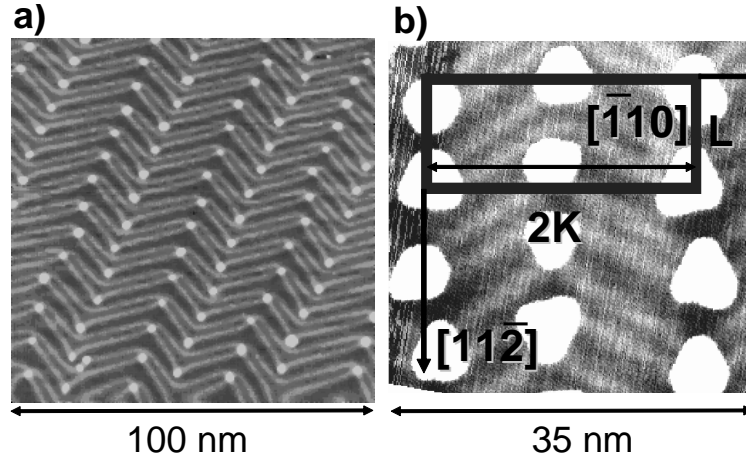


Figure 2.2: a) Image STM de plots ordonnés de Co/Au(111) extraite de la référence [Voigtländer et al., 1991]. Les agrégats de cobalt nucléent aux coudes de la reconstruction. b) Image STM mettant en évidence la super-maille rectangulaire et le motif formé de deux plots de cobalt. La distance intra-rangée est notée L et la distance inter-rangée $2K$.

sub-monocouche conduit à un super-cristal de maille rectangulaire ($7,7 \times 15$ à 30 nm^2) dont le motif est constitué de 2 plots de cobalt de 2 plans atomiques de haut (figure 2.2b). Ce système, relativement bien connu, pourra donc servir de cas modèle pour démontrer l'efficacité du GISAXS dans sa capacité à déceler et caractériser la croissance ordonnée de nanostructures. En outre certaines questions sur la croissance n'ont pas été élucidées telles que le degré d'ordre à longue distance, la caractérisation cristallographique du motif de la super-maille ou encore la qualité de l'interface Co/Au(111) (interdiffusion, déformations élastiques induites dans le substrat...).

2.2 Méthode expérimentale

La surface d'Au(111) est préparée par des cycles de bombardement recuit pour enlever la couche d'écrouissage et les impuretés de surface. Le bombardement est effectué avec des ions argon (0,8 à 1 keV, $P_{Ar}=2.10^{-6}$ mbar) pendant environ une heure. La morphologie de la surface après bombardement étant très irrégulière, un recuit de quelques minutes à environ 900 K permet de retrouver une bonne planéité de surface. Le dépôt de cobalt est réalisé en

chauffant l'extrémité d'un barreau de cobalt de grande pureté (99,99%) grâce à une source à bombardement électronique. La vitesse de dépôt, calibrée *in situ* par une microbalance à quartz, est de l'ordre de 0,05 nm/mn.

Deux campagnes d'expériences ont été réalisées sur la croissance de cobalt sur Au(111). La première en 1999, sur un dispositif expérimental monté à cette occasion sur la ligne ID32 de l'ESRF [Renaud et al., 2004], et une seconde en 2003 sur l'instrument SUV de la ligne française BM32. Dans les deux cas des clichés GISAXS ont été pris à différents stades de la croissance depuis une fraction de monocouche déposée ($\sim 0,05$ monocouche), jusqu'à la formation d'un film continu ($\gg 10$ monocouches).

—ID32 : Le faisceau incident (10,250 keV) frappe la surface en condition de réflexion totale externe ($\sim 0,25^\circ$). L'intensité diffusée est collectée grâce à une caméra CCD positionnée à 1,2 m derrière l'échantillon. Les mesures ont été effectuées essentiellement dans les deux azimuths correspondant aux axes cristallographiques de la super-maille.

—BM32 : Les mesures ont été faites dans différentes conditions expérimentales. Une cartographie à 3D au voisinage de l'origine du réseau réciproque a été réalisées à 18 keV, l'échantillon étant situé à 1,6 m de la caméra CCD. Il a aussi été réalisé des mesures anomaes autour du seuil K du cobalt ($\sim 7,7$ keV), l'échantillon étant à 0,74 m de la caméra CCD. En outre des mesures de diffraction au cours de la croissance ont été réalisées.

2.3 Etude par GISAXS de la croissance de cobalt sur Au(111)

2.3.1 Analyse qualitative des clichés GISAXS

Les figures 2.3a et b montrent deux clichés GISAXS mesurés respectivement avec le faisceau aligné selon les directions cristallographiques $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2} \rangle$. Ils sont caractérisés tous les deux par des pics de corrélation dans le plan de la surface qui démontrent la présence d'un ordre bidimensionnel.

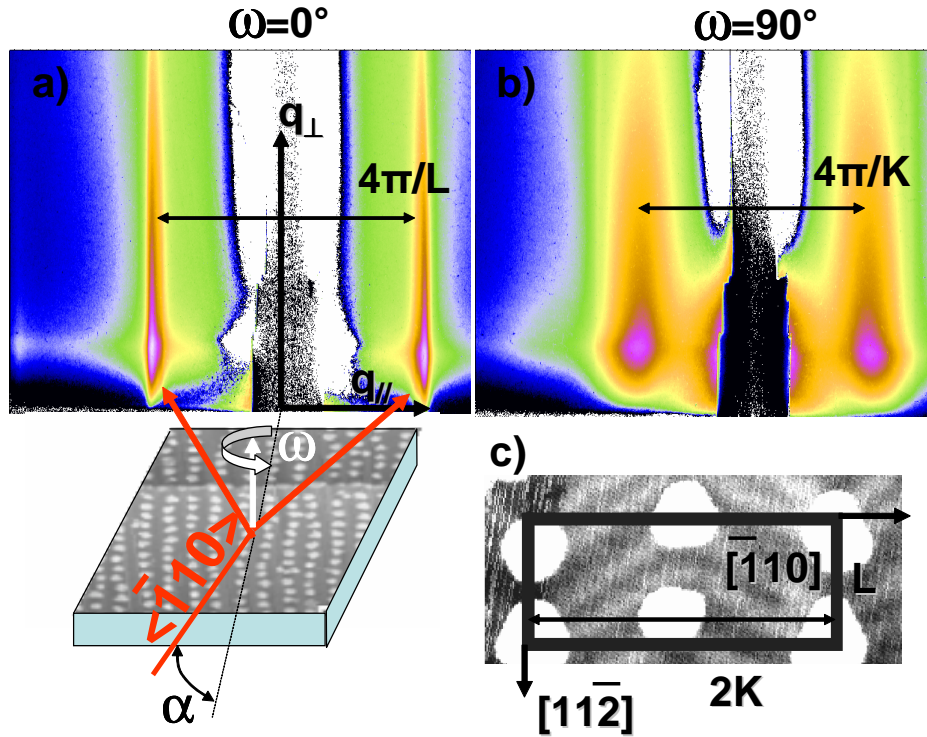


Figure 2.3: a) Schéma de principe d'une mesure de GISAXS et cliché expérimental pour un faisceau aligné selon la direction $\langle \bar{1}10 \rangle$. La distance entre les tiges de diffusion est inversement proportionnelle à la distance intra-rangée (L). b) Cliché GISAXS expérimental réalisé avec le faisceau aligné selon $\langle 11\bar{2} \rangle$. La distance entre les tiges est inversement proportionnelle à la distance inter-rangée (K). c) Image STM rappelant la maille élémentaire rectangulaire des plots de cobalt. Les clichés GISAXS ont été réalisés sur ID32 pour un dépôt de cobalt de 0,2 nm.

Selon l'azimuth $\langle \bar{1}10 \rangle$, la finesse des pics ($\Delta q/q = 3\%$ à mi-hauteur) indique que l'ordre au sein des rangées (L) est à longue portée (~ 250 nm). Ce résultat est compréhensible car les plots de cobalt répliquent l'ordre de la reconstruction sous-jacente ($N \times \sqrt{3}$; $N \sim 23$), dont la périodicité est bien définie. Selon l'azimuth $\langle 11\bar{2} \rangle$ les tiges sont nettement plus larges, suggérant un ordre local. Une analyse unidimensionnelle donne une distance moyenne inter-rangée $K=8,5$ nm et un écart type de $2,1 \pm 0,1$ nm. La qualité moindre de l'ordre dans cette direction tient au fait que la distance entre deux coudes de la reconstruction fluctue car l'équilibre énergétique qui conditionne cette périodicité est subtil.

2.3.2 Cartographie du réseau réciproque

Pour étudier de façon plus approfondie le super-réseau de plots de cobalt, nous avons entrepris de cartographier complètement l'espace réciproque. Les mesures ont été effectuées sur l'instrument SUV de la ligne BM32. Sur la figure 2.4 une carte expérimentale du réseau réciproque dans le plan de la surface a été représentée pour un dépôt de 0,9 monocouche, soit à peu près à la demi-coalescence. Elle a été réalisée grâce à la mesure de 85 clichés GISAXS pris à différents azimuths. Sur chacun d'eux une coupe d'intensité à l'angle critique en émergence, soit à $q_{\perp} \sim 0$, est extraite. Une interpolation est ensuite effectuée entre les coupes pour reconstituer une carte du réseau réciproque dans le plan de la surface. La symétrie six de la carte est en

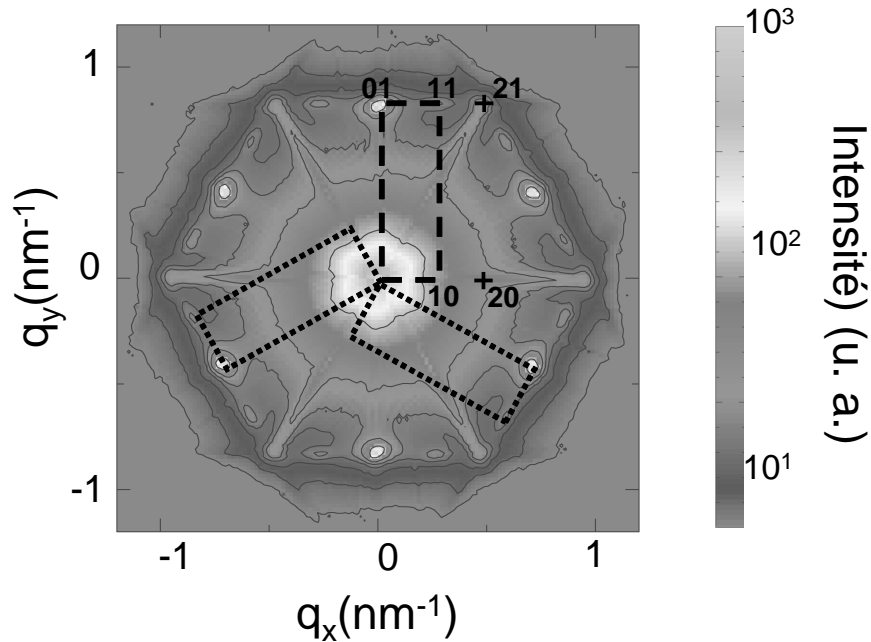


Figure 2.4: Carte, dans le plan de la surface, du réseau réciproque des plots de cobalt correspondant à un dépôt de 0,9 monocouche à température ambiante. Les trois variants de la reconstruction en chevrons sont observés, on peut donc définir trois mailles élémentaires rectangulaires tournées de $\pm 120^\circ$ par rapport à une maille de référence. Le pic fin, intra-rangée (01), et le pic large, inter-rangée (20), sont clairement visibles. On observe aussi les pics (11) et (21).

accord avec la symétrie de la surface (trois) dans l'espace direct combinée

à la règle de Friedel ($I(\vec{q})=I(-\vec{q})$). Isolons la contribution d'un seul variant de la reconstruction en chevrons. En s'appuyant sur la structure de la maille décrite sur la figure 2.3 c, on peut caractériser les différents pics observés. Les principaux pics (figure 2.4) sont le pic intra-rangée (01), étroit et intense ; et le pic inter-rangée beaucoup plus diffus, noté (20) en accord avec le motif de la maille, qui est statistiquement centrée selon la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Les pics (10) et (30) sont par ailleurs éteints en accord avec la remarque précédente. La position du plot dans la maille est donc de la forme (\bar{K}, y) , \bar{K} étant la valeur de la distance inter-rangée moyenne et y n'étant pas déterminée.

En première analyse si les deux plots sont supposés semblables, le facteur de structure du motif de la maille s'écrit :

$$F_{motif}(\vec{q}) = F_{Co}(1 + e^{i\vec{q}\vec{r}}) \quad (2.1)$$

où F_{Co} est le facteur de forme des plots de cobalt et \vec{r} est la position du plot à l'intérieur de la maille (figure 2.3 c). En se plaçant dans les coordonnées réduites de l'espace réciproque dans le plan de la surface (hk) :

$$F_{motif}(h, k) = F_{Co}(1 + e^{2i\pi(h \times \frac{1}{2})} e^{2i\pi(k \times \frac{y}{L})}) \quad (2.2)$$

Comme les pics (01) et (21) existent, on en déduit que le plot n'est pas centré ($y \neq \bar{L}/2$). En outre la présence du pic (11) révèle que le plot n'est pas non plus localisé en bord de maille ($y \neq 0$). Il est donc situé sur une position intermédiaire. Toutefois ce raisonnement n'est valable que si la position et la taille des plots dans la maille sont parfaitement définies. Or il existe nécessairement un désordre statistique dû aux mécanismes de croissance, qui brouille partiellement les effets d'interférence. Les conditions d'extinction ne peuvent pas être parfaitement remplies. L'analyse reste donc complexe, cependant la réalisation d'une carte dans le plan grâce à la mesure d'un grand nombre d'azimuth permet de converger assez rapidement vers un modèle cohérent.

2.3.3 Modélisation et analyse quantitative

Organisation spatiale et morphologie des plots de cobalt

Pour simuler quantitativement l'intensité diffusée, le super-réseau de plots de cobalt est modélisé en s'appuyant sur des images STM de la croissance (figure 2.2). L'arrangement spatial est défini grâce à un réseau de nœuds, non parfaitement périodique, qui caractérise les ordres intra et inter-rangées, et grâce à une maille élémentaire constituée d'un motif de 2 plots de cobalt (figure 2.3c). Notons tout de suite que cette modélisation est quelque peu arbitraire dans la mesure où les fluctuations locales de distance entre les nœuds affectent aussi les dimensions de la maille. Cependant cette approche a le mérite d'être simple à mettre en œuvre et donne des résultats corrects pour les systèmes ordonnés.

– L'ordre est caractérisé par deux paracristaux, indépendants, décrivant les distances intra (L) et inter-rangées (K) (figure 2.5). Dans le cadre de ce

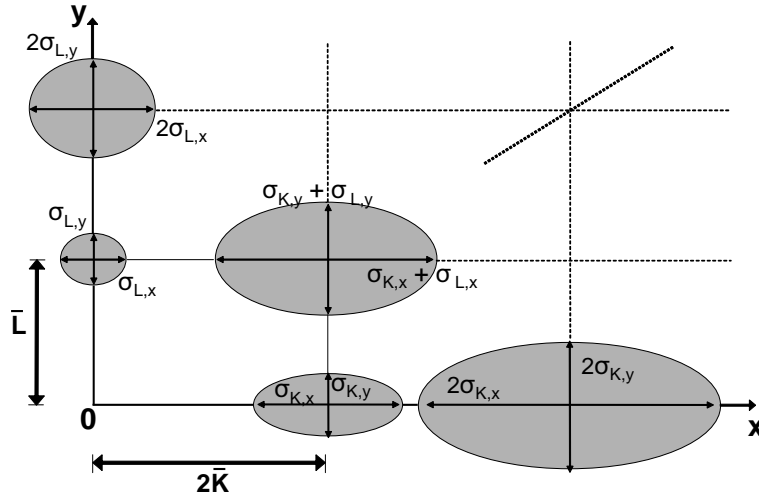
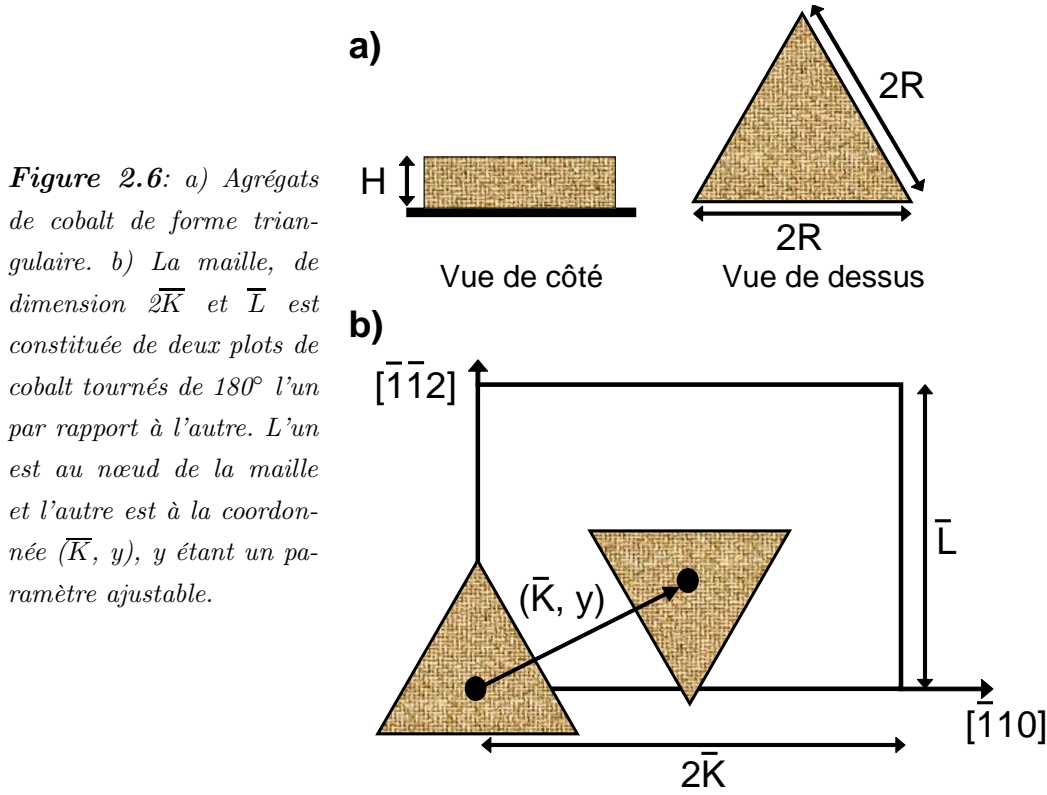


Figure 2.5: Représentation schématique du modèle du paracristal idéal bidimensionnel. Les zones grisées délimitent les régions où la probabilité de présence d'un nœud est supérieure à la largeur à mi-hauteur de la distribution. $2\bar{K}$ et \bar{L} sont les distances moyennes entre nœuds selon les deux axes cristallographiques. $\sigma_{K,x}$, $\sigma_{K,y}$, $\sigma_{L,x}$ et $\sigma_{L,y}$ sont les largeurs des distributions de distances. Le désordre se propage de nœud en nœud.

modèle, la localisation des nœuds est définie de proche en proche, *i.e.* par

la position du nœud précédent et par une distribution à deux dimensions de la distance les reliant. Les lois de probabilité utilisées sont par hypothèse gaussiennes, paramétrées par leurs deux premiers moments : les distances moyennes (\bar{K} et \bar{L}) et les déviations standard correspondantes $\sigma_{K,x}$, $\sigma_{K,y}$, $\sigma_{L,x}$ et $\sigma_{L,y}$.

— Le maille est constituée d'un motif formé de deux plots identiques de cobalt de forme triangulaire² et de taille ajustable (figure 2.6). L'un est



localisé par convention au nœud du réseau et l'autre, tourné de 180° , est au voisinage du centre de la maille, sa position étant paramétrée (\bar{K}, y) . Les fluctuations de positions du plot au centre de la maille sont modélisées par un désordre de type Debye-Waller (Δ).

A titre illustratif le facteur de structure de la maille $|F_{\text{maille}}(\vec{q})|^2$ et la fonction d'interférence $S(q_x, q_y)$ ont été simulés (figures 2.7 et 2.8) dans les

²Approximation de la forme des plots à partir des images STM, voir figure 2.3c

coordonnées (q_x, q_y) , *i.e.* dans le plan de la surface. Les paramètres utilisés sont ceux déduits de l'analyse d'un dépôt de 0,2 monocouche de cobalt (voir tableau 2.1, page 119). La position du plot au centre de la maille a toutefois été changée pour montrer différentes configurations.

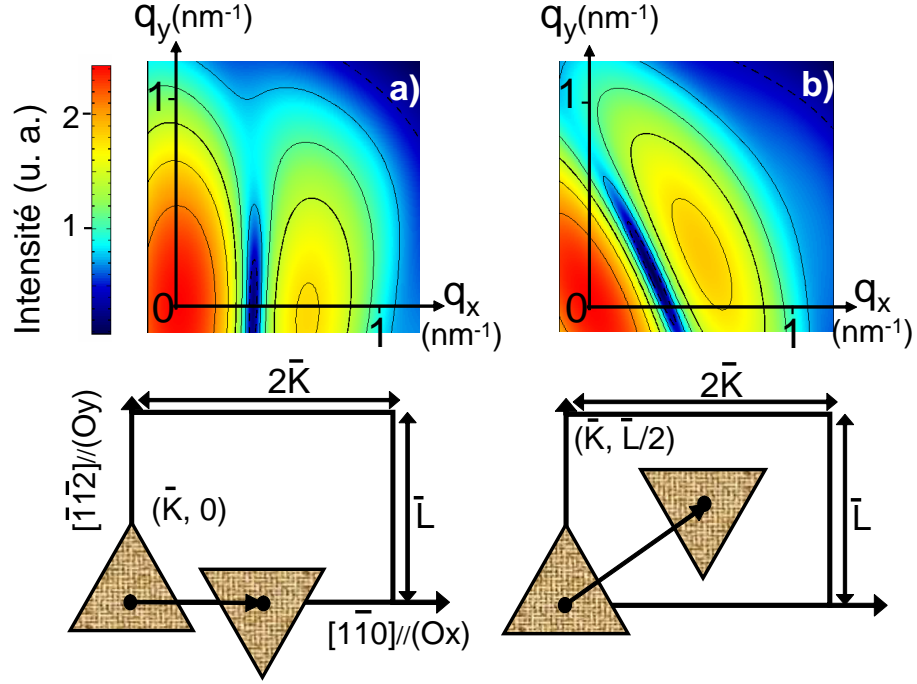
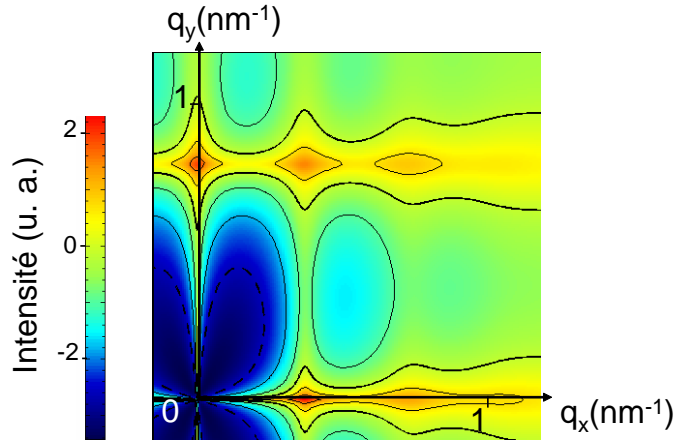


Figure 2.7: Facteur de structure de la super-maille. a) Le plot à l'intérieur de la maille est en $(\bar{K}, 0)$. b) Le plot est en $(\bar{K}, \bar{L}/2)$. L'échelle d'intensité est logarithmique.

Figure 2.8: Fonction d'interférence bidimensionnelle. La largeur des pics augmentent avec le transfert de moment car le modèle du paracrystal est un modèle de désordre cumulatif. L'échelle d'intensité est logarithmique.



Procédure d'ajustement des données

Pour ajuster les paramètres du modèle, des coupes d'intensité sont extraites des clichés GISAXS puis les paramètres sont ajustés en minimisant le χ^2 total des différentes coupes³. Considérons un exemple, le cas d'un dépôt de 0,3 monocouche atomique de cobalt sur la surface d'Au(111) à température ambiante (figure 2.9). Deux clichés GISAXS ont été mesurés dans les azimuths $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2} \rangle$. Sur chacun d'eux des coupes d'intensité sont extraites (marquées en pointillés sur les clichés).

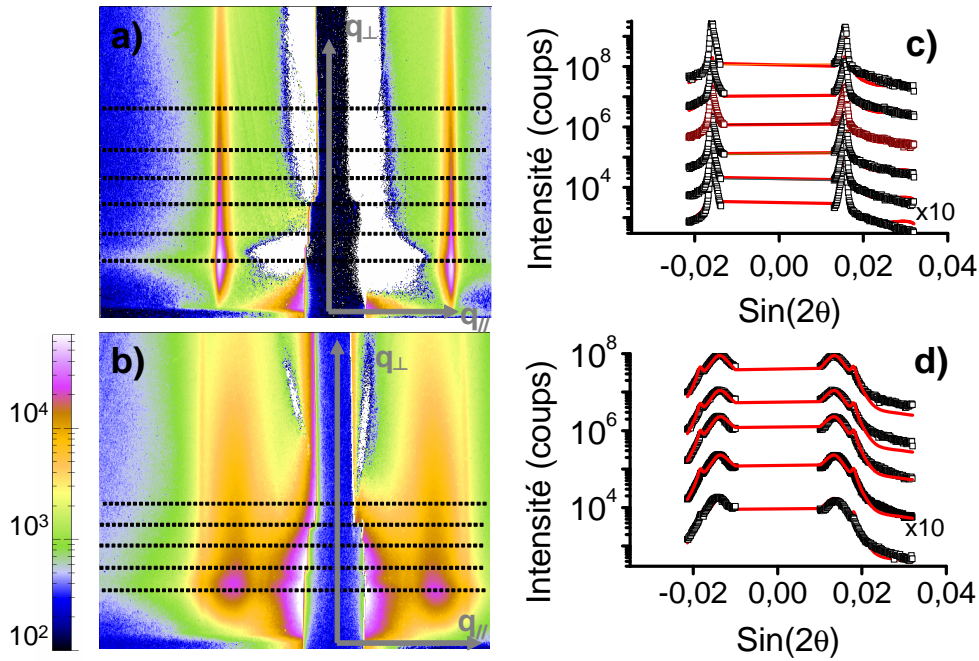


Figure 2.9: a) et b), clichés GISAXS mesurés respectivement avec un faisceau aligné selon les azimuths $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2} \rangle$. Les lignes pointillées indiquent la position des coupes d'intensité extraites des clichés. c) Coupes du cliché a); (\square) données expérimentales et (ligne continue rouge) ajustements. d), idem pour le cliché b).

Les paramètres du modèle sont ensuite ajustés simultanément sur toutes les coupes (figures 2.9 c et d). Puis des clichés GISAXS sont simulés et comparés aux clichés expérimentaux (figure 2.10). La qualité des ajustements et de la simulation permet de valider les paramètres obtenus.

³Programme IsGISAXS développé par R. Lazzari [Lazzari, 2002].

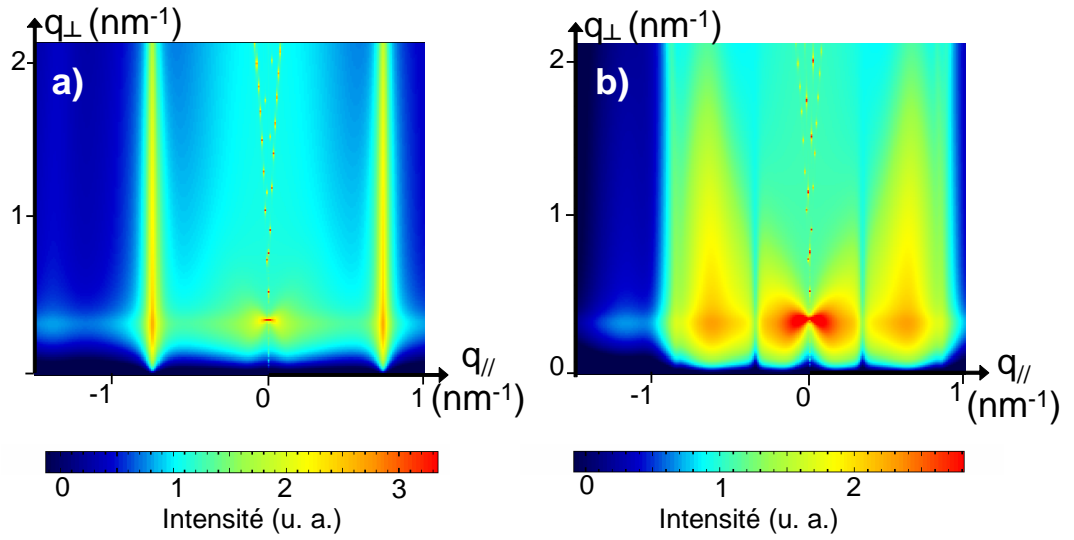


Figure 2.10: Clichés GISAXS simulés à partir des paramètres déduits des ajustements des coupes précédentes. Le faisceau est aligné selon les azimuths $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ pour le cas a) et $\langle 11\bar{2} \rangle$ pour le cas b).

2.3.4 Croissance de cobalt sur Au(111)

La croissance de cobalt sur Au(111) à température ambiante a été étudiée de 0,2 à 3 monocouches atomiques déposées. Les paramètres des paracristaux et du motif de la maille ont été ajustés. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant 2.1.

Montant déposé (MC)	Paramètres des paracristaux					
	$2\bar{K}$ (nm)	\bar{L} (nm)	$\sigma_{K,x}$ (nm)	$\sigma_{K,y}$ (nm)	$\sigma_{L,x}$ (nm)	$\sigma_{L,y}$ (nm)
0,2	16,82±0,20	7,68±0,01	2,34±0,13	0,99±0,05	0,83±0,05	0,66±0,02
0,3	16,89±0,11	7,66±0,01	2,34	1	0,70±0,04	0,63±0,02
1	16,90±0,06	7,69±0,01	2,37±0,03	1,01±0,01	0,86±0,02	0,66±0,01
2	17,70±0,08	7,71±0,01	2,46±0,04	1,09±0,04	0,75±0,02	0,68±0,01
3	17,80±0,02	7,71±0,01	2,47±0,01	1,10±0,01	0,76±0,01	0,69±0,01
Montant déposé (MC)	Paramètres du motif					
	R (nm)	σ_R/R	H (nm)	y (nm)	Δ (nm)	Montant calculé (MC)
0,2	1,96±0,37	0,46±0,15	0,41	0,12±0,08	0,13±0,03	0,25±0,1
0,3	2,84±0,40	0,43±0,16	0,42	0,10±0,03	0,05±0,02	0,4±0,15
1	3,01±0,14	0,1	0,39	0,098±0,016	0,065±0,005	0,5±0,05
2	1,48±0,40	1,06±0,44	0,05±0,15	0,12±0,02	0,024±0,022	0,03±0,1
3	1,50±0,09	1,08±0,10	0,18±0,05	0,127±0,004	0,036±0,004	0,1±0,05

Tableau 2.1: Résultats de l'analyse des clichés de GISAXS pour différents montants déposés de cobalt sur Au(111). Les paramètres d'ordre, i.e. des paracristaux, sont tout d'abord présentés puis ceux du motif de la maille. Les résultats donnés sans barre d'incertitude n'ont pas été ajustés.

Le premier constat est que l'incertitude relative sur les paramètres des paracristaux est beaucoup plus petite (quelques pourcents) que celle sur les paramètres du motif de la maille (10-20 pourcents, voir plus). Les distances inter et intra-rangées sont bien définies, $2\bar{K}=16,9$ nm et $\bar{L}=7,70$ nm ainsi que

les déviations standard qui restent à peu près constantes jusqu'à la coalescence des plots de cobalt (deux monocouches). L'ordre est donc, initialement, prédéfini par celui de la reconstruction en chevrons de la surface d'or. Les ajustements sont donnés en annexe (Annexe C).

L'interprétation de la morphologie des agrégats et de leurs positions est plus délicate car la procédure d'ajustement conduit à une grande incertitude sur les valeurs obtenues. La hauteur des agrégats a été fixée à environ deux plans atomiques avant coalescence, en accord avec les études de STM, et laissée libre après coalescence. La taille des plots de cobalt est en accord avec les données de STM jusqu'à une monocouche déposée soit la demi-coalescence (figure 2.11). La position du plot (y), très proche du bord de maille est aussi en accord avec les images STM (image typique : figure 2.2b).

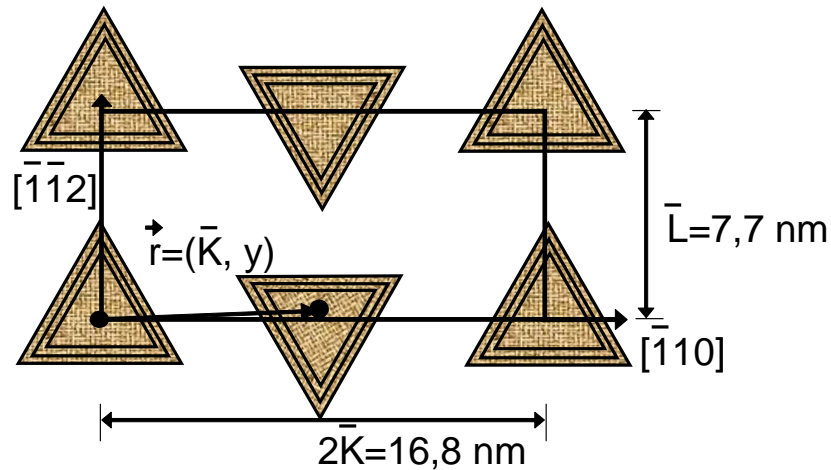
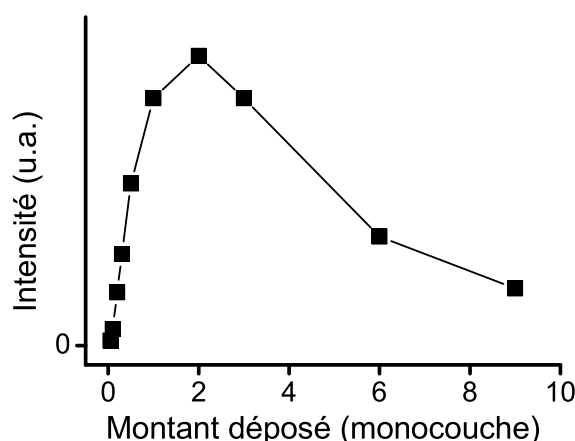


Figure 2.11: Représentation schématisée des résultats de l'analyse quantitative de la croissance de plots de cobalt sur la surface d'Au(111) pour des dépôts équivalents égaux à 0,2; 0,3 et 1 monocouche. La position et la taille des plots de cobalt sont conformes aux images STM dans ce régime de croissance (avant coalescence).

Au delà de la demi-coalescence, soit environ une monocouche de dépôt, les ajustements donnent une valeur décroissante de la taille latérale des plots et de leur hauteur. En outre, on observe que l'intensité des tiges de diffusion (période intra-rangée) augmente jusqu'à deux monocouches de dépôt et persiste bien au delà de huit monocouches déposées (figure 2.12) alors qu'elle

devrait décroître à mesure que les plots de cobalt coalescent et que le film devient continu. En effet, dans un modèle simple de plots de cobalt bicouches, on s'attend à une décroissance de l'intensité à partir d'une monocouche de dépôt (demi-coalescence) et à une quasi-extinction vers deux monocouches suite à la formation d'un film continu.

Figure 2.12: Evolution de l'intensité intégrée des tiges de diffusion intrarangée à l'angle critique en émergence i.e. à $q_{\perp} \sim 0$ en fonction du dépôt de cobalt. L'échelle d'intensité est linéaire.



Pour interpréter ce résultat, une analyse topographique par STM a été effectuée par O. Fruchart [Fruchart et al., 2003b] démontrant qu'il existe bien une rugosité résiduelle qui conserve la périodicité du réseau initial de plots. Cependant, elle permet de prédire une intensité diffusée significative seulement jusqu'à 4 monocouches déposées ce qui n'est pas en accord avec les données de GISAXS. L'origine du signal n'est donc pas uniquement topographique. Une possibilité est que l'intensité mesurée ne provient pas exclusivement du cobalt mais aussi du substrat d'or. En effet des plots de cobalt ordonnés peuvent déformer périodiquement le substrat d'or dont la densité électronique est très supérieure à celle du cobalt. D'autres effets impliquant l'or tels que des phénomènes d'interdiffusion sont aussi plausibles à cause de la très grande mobilité des atomes d'or à température ambiante et une tension de surface inférieure à celle du cobalt. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de GISAXS anormales dans le but de discriminer les contributions de l'or et du cobalt aux tiges de diffusion.

2.4 GISAXS anomal à la coalescence des plots

2.4.1 Méthode expérimentale et principe de l'analyse

Pour analyser la contribution de l'or et du cobalt dans le signal GISAXS, nous avons répété les mesures GISAXS à 9 énergies autour du seuil K du cobalt (7,709 keV). Les mesures anormales auraient pu être effectuées autour des seuils L_1 , L_2 ou L_3 de l'or (respectivement 14,353 ; 13,733 et 11,918keV). Cependant, la variation de l'indice du substrat d'or au seuil entraîne aussi une variation de l'angle critique ainsi que du coefficient d'absorption. Les effets de réflexion du faisceau sur la surface sont donc modifiés et par conséquent la contribution du cobalt dans le cadre de la théorie DWBA. Les mesures au seuil de l'or nécessiteraient donc une normalisation minutieuse des intensités mesurées. Pour ces raisons, les mesures anormales ont été effectuées au seuil K du cobalt. Le facteur de diffusion s'écrit sous la forme :

$$f(\vec{q}) = f^0(\vec{q}) + f' + if'' \quad (2.3)$$

où $f^0(\vec{q})$ est le facteur de diffusion de Thomson (non anomal) et f' et f'' sont les termes anormaux qui ne dépendent que de l'énergie. Le coefficient f'' a été obtenu expérimentalement en mesurant le facteur de transmission à travers une feuille de cobalt en fonction de l'énergie. Le terme f' a ensuite été déduit numériquement à partir des relations de Kramers-Kronig⁴.

L'expression générale de l'intensité diffusée aux petits angles par des plots de cobalt et un substrat d'or nanostructuré est :

$$I(\vec{q}, E) = |(F_{Co}^0 + F'_{Co} + iF''_{Co}) + F_{Au}^0 e^{i\varphi}|^2 \quad (2.4)$$

où $F_{Co}^0(\vec{q})$ et $F_{Au}^0(\vec{q})$ sont les facteurs de diffusion Thomson du cobalt et de l'or et $F'_{Co}(\vec{q})$ et $F''_{Co}(\vec{q})$ sont les termes anormaux des plots de cobalt. φ est la différence de phase entre $F_{Co}^0(\vec{q})$ et $F_{Au}^0(\vec{q})$ (figure 2.13).

Cependant l'expression de l'intensité doit être obtenue dans le cadre de la théorie DWBA pour prendre en compte les effets liés à l'incidence et l'émergence rasante du faisceau. Pour les plots de cobalt c'est le formalisme des

⁴Programme réalisé par T. Schüllli.

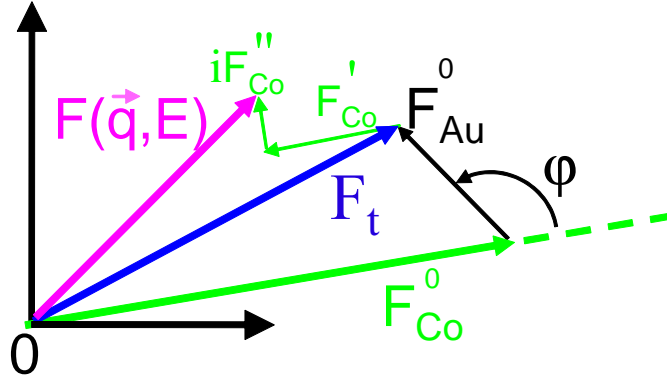


Figure 2.13: Principe schématique de la diffusion anormale. $F(\vec{q}, E)$ et $F_T(\vec{q})$ sont respectivement le facteur de diffusion total, et le facteur de diffusion Thomson i.e. sans les termes anormaux du cobalt.

agrégats supportés qui doit être appliqué et pour la nanostructuration de l'or, le formalisme approprié est celui des inhomogénéités de densité électronique enterrées. Toutefois, les deux formalismes donnent essentiellement le même résultat à condition que la hauteur des plots de cobalt ainsi que celle de la nanostructuration de l'or soient très inférieures aux dimensions mesurées en GISAXS⁵. Cette hypothèse est correcte pour les plots de cobalt (bicouche) et nous supposons qu'elle l'est aussi pour la nanostructuration de l'or :

$$\begin{aligned} I_{DWBA}(\vec{q}, E) &\simeq |t(\alpha_i)t(\alpha_f)|^2 I(\vec{q}, E) \\ &\simeq |t(\alpha_i)t(\alpha_f)|^2 |(F_{Co}^0 + F_{Co}' + iF_{Co}'') + F_{Au}^0 e^{i\varphi}|^2 \quad (2.5) \end{aligned}$$

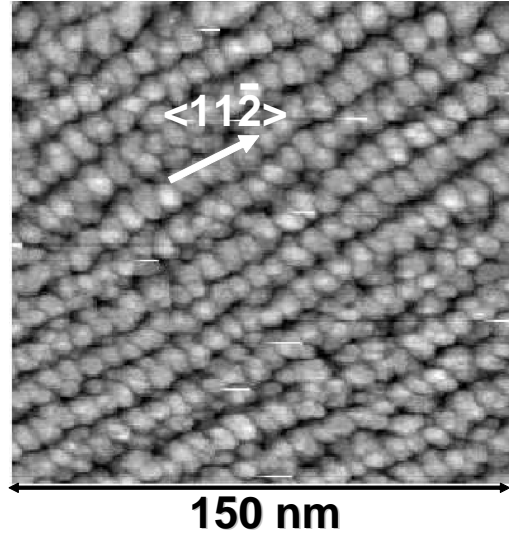
où $t(\alpha_i)$ et $t(\alpha_f)$ sont les coefficients de transmission au sein du substrat d'Au(111) pour les angles d'incidence et d'émergence α_i et α_f .

⁵En effet dans ce cas on peut faire les approximations suivantes dans le cadre de la théorie DWBA. Le facteur de forme des plots de cobalt est égal à : $F(q_z) + r(\alpha_i)F(p_z) + r(\alpha_f)F(-p_z) + r(\alpha_i)r(\alpha_f)F(-q_z) \simeq F(0)(1 + r(\alpha_i) + r(\alpha_f) + r(\alpha_i)r(\alpha_f)) = F(0)(1 + r(\alpha_i))(1 + r(\alpha_f)) = F(0)t(\alpha_i)t(\alpha_f)$. Pour la nanostructuration enterrée de l'or, le facteur de forme est égal à $F(q_z)t(\alpha_i)t(\alpha_f) \simeq F(0)t(\alpha_i)t(\alpha_f)$

2.4.2 Analyse et interprétation du GISAXS anomal

Pour étudier la contribution de l'or dans les clichés GISAXS nous avons fait des mesures anormales sur un dépôt de deux monocouches. En effet, à ce montant déposé, les plots de cobalt ont coalescé dans la direction intra-rangée (figure 2.14), l'intensité des tiges devraient donc être très faible alors qu'expérimentalement l'intensité est maximale suggérant une contribution possible de l'or. Les tiges ont été analysées dans la direction perpendiculaire à la

Figure 2.14: Figure extraite de la référence [Chado, 2001]. Image STM d'un dépôt de deux monocouches de cobalt sur Au(111) à température ambiante. Des lignes apparaissent dans la direction intra-rangée $\langle 11\bar{2} \rangle$. Elles sont caractéristiques de la coalescence des plots de cobalt.



surface. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, elle ont été intégrées parallèlement à la surface (figures 2.15a et b). En s'appuyant sur le formalisme décrit précédemment et la mesure expérimentale du seuil d'absorption, les contributions séparées du cobalt et de l'or dans les tiges de diffusion peuvent être déduites. Un programme développé par V. Favre-Nicolin [Hodeau et al., 2001] permet d'extraire les différents termes et le déphasage φ . L'intérêt de la mesure d'un grand nombre de clichés GISAXS à différentes énergies est de décrire précisément le seuil d'absorption et donc de réduire l'incertitude sur l'ajustement des paramètres. Les résultats de l'analyse des tiges de diffusion intégrées démontrent que l'intensité mesurée provient presque uniquement du cobalt (figure 2.16). La contribution de l'or est faible, dans la barre d'erreur. Elle ne permet donc pas d'expliquer l'intensité après coalescence des plots.

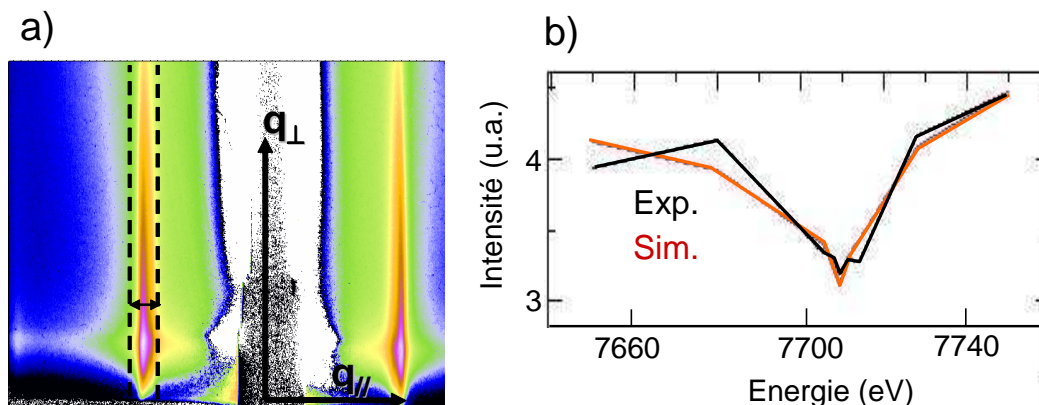


Figure 2.15: a) Intégration de la tige de diffusion intra-rangée dans la direction parallèle à la surface (entre les segments verticaux en pointillés). b) Exemple en $\alpha_f = \alpha_c$ d'ajustement de l'intensité de la tige autour du seuil d'absorption.

Or comme elle n'est pas d'origine topographique, l'hypothèse la plus vraisem-

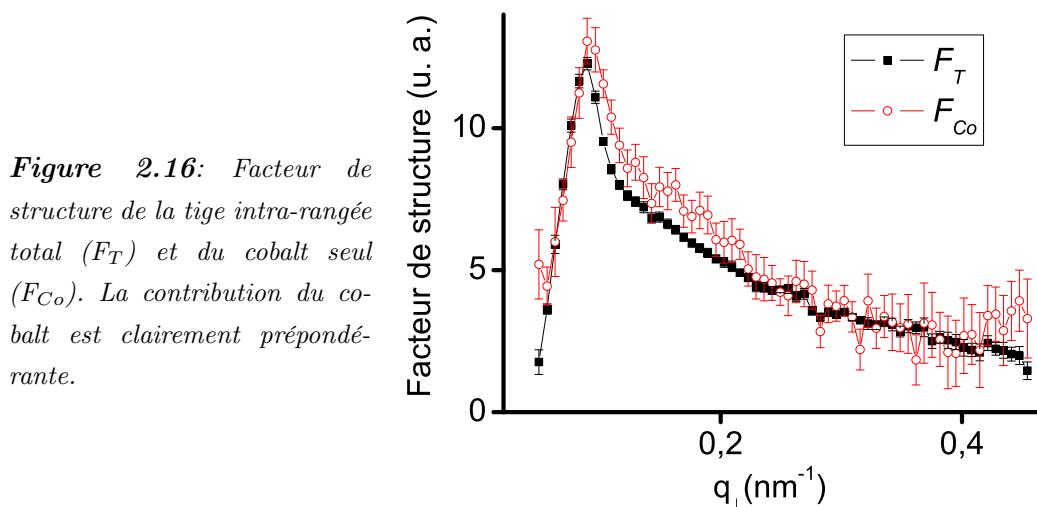
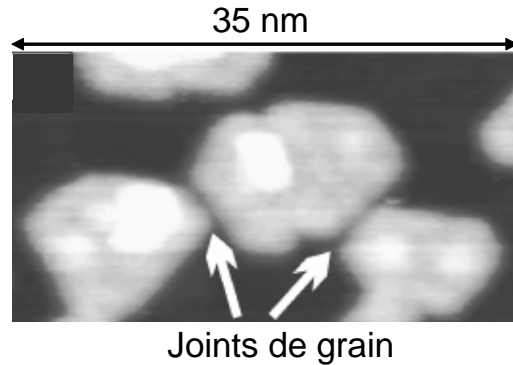


Figure 2.16: Facteur de structure de la tige intra-rangée total (F_T) et du cobalt seul (F_{Co}). La contribution du cobalt est clairement prépondérante.

blable est que ce sont les joints de grains qui sont à l'origine du signal observé. Des mesures de STM à haute résolution (figure 2.17) révèlent effectivement la présence de défauts à la coalescence des plots qui sont liés probablement à l'incommensurabilité des réseaux cristallins du cobalt et du substrat d'or sous-jacent. Néanmoins, en première analyse, de tels défauts ne produisent pas de variations de densité électronique suffisamment importantes au sein du film pour être à l'origine d'un signal GISAXS intense. Le problème reste

donc ouvert et une analyse plus approfondie du système est nécessaire pour interpréter quantitativement le GISAXS.

Figure 2.17: Figure extraite de la référence [Fruchart, 2003a]. Image STM d'un dépôt de 1,1 monocouche de cobalt sur Au(111). Les flèches montrent des joints de grain entre plots adjacents.



2.5 L'étude des systèmes ordonnés : GISAXS versus GIXD

La caractérisation structurale, à l'échelle atomique, est du ressort de la diffraction aux grands angles. Toutefois cette technique est aussi sensible à l'échelle nanométrique. Par exemple, l'empilement périodique de couches minces de structures cristallographiques différentes formant un super-réseau conduit à l'apparition de pics satellites autour des pics de Bragg de chacun des matériaux dont la période est égale à la fréquence spatiale du super-réseau (figure 2.18a et b). De même une surface vicinale ou un champ périodique de déformations tel que celui induit par un réseau de dislocations où un adsorbat conduisent aussi à la présence de pics satellites autour des pics de Bragg révélant la super-période ainsi que sa structure interne (figure 2.18c et d). Même pour des systèmes désordonnés tel que l'homoépitaxie de l'argent sur une surface plane d'Ag(100), la formation d'îlots se traduit en diffraction, en condition d'anti-Bragg, par des pics satellites dont la position dépend de leurs tailles et de leurs distances (figure 2.18e).

Ces constatations nous amènent logiquement à attendre une structuration des pics de diffraction par les îlots de cobalt qui sont ordonnés sur la

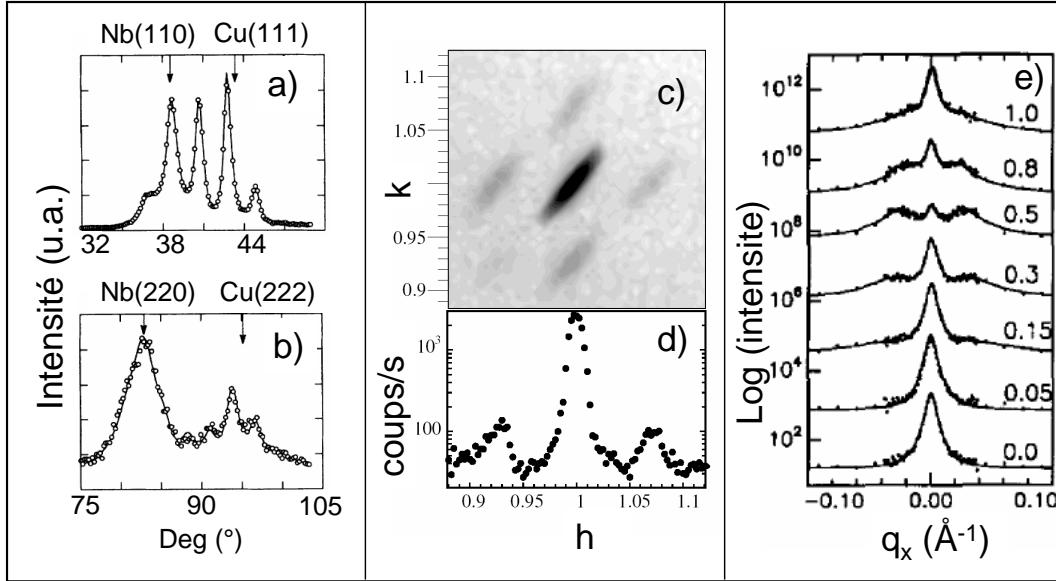


Figure 2.18: a) et b), figures extraites de la référence [Fullerton et al., 1992]. Profils $\theta-2\theta$ (○) d'un super-réseau de $[\text{Nd}(2,6 \text{ nm})\text{Cu}(2 \text{ nm})]_{40}$. L'échelle d'intensité est linéaire. c) et d), figures extraites de la référence [Croset et al., 2002]. c) Carte expérimentale de l'espace réciproque (à $l=1,3$) des déformations périodiques dans le $\text{Cu}(001)$ induites par l'organisation de pavés d'azote adsorbés sur la surface (taux de recouvrement 0,8). La symétrie carré est caractéristique de la symétrie du réseau de pavés de période 5,6 nm. L'intensité est représentée sur une échelle de couleur grise logarithmique : chaque niveau est décalé d'un facteur 1,26. d) Profil expérimental à $k=1$. e) Figure extraite de la référence [Van der Vegt et al., 1995]. Balayage transverse autour du pic (1 0 0,1) de l' $\text{Ag}(100)$ pour différents montant déposé d'argent noté θ (en monocouches). A $\theta = 0,5$ le pic central décroît tandis que des épaulements apparaissent dont la position est fonction de la taille et de la séparation des îlots.

surface d' $\text{Au}(111)$. Sur la figure 2.19, un balayage radial dans l'espace réciproque selon la direction ($h h \epsilon$) a été effectué au cours de la croissance du cobalt. Avant le dépôt, les pics satellites de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ de l'or apparaissent clairement. Au fur et à mesure de la croissance, l'intensité des pics de l'or décroît en accord avec la disparition de la reconstruction induite par le cobalt, tandis qu'un pic large apparaît à plus grand transfert de moment. Ce pic provient des plots de cobalt qui sont partiellement relaxés au début de la croissance et qui progressivement atteignent leur paramètre de

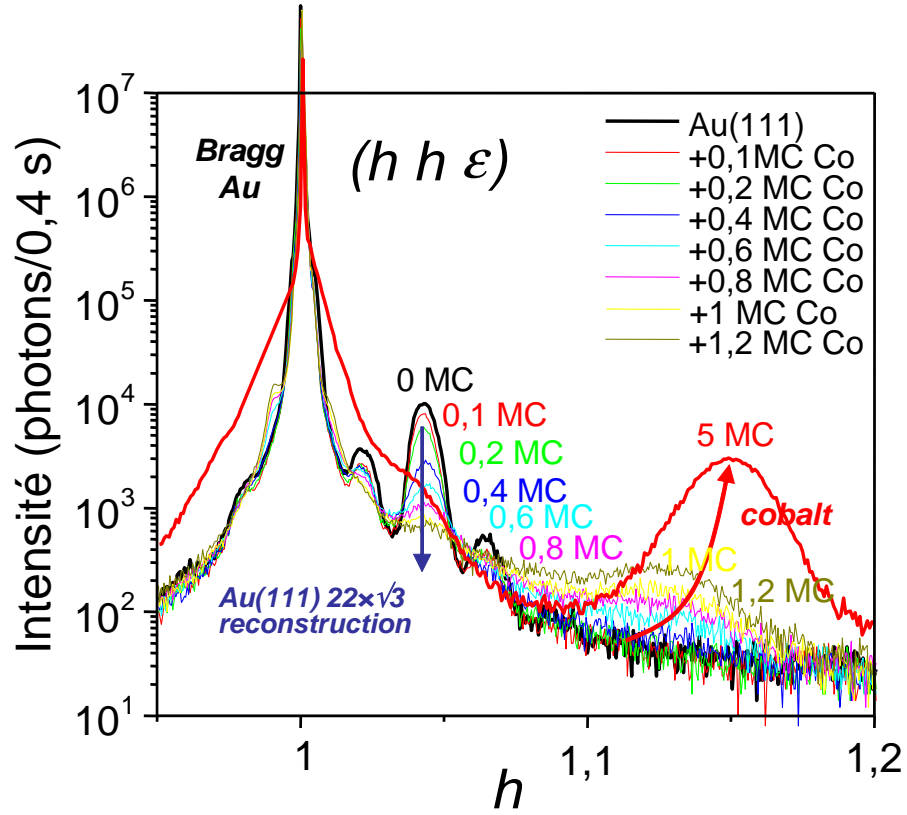


Figure 2.19: Balayage radial dans la direction $(h h \epsilon)$ pour différents montants de cobalt déposés ($\epsilon = 0,089$). Les surstructures sur le pic de Bragg de l'or liées à la reconstruction disparaissent avec le dépôt tandis qu'un pic large provenant des plots de cobalt apparaît à plus grand transfert de moment ($1,1 \leq h \leq 1,2$). Il n'est pas structuré.

maille de volume. Cependant ce pic n'est pas structuré contrairement à ce que l'on pourrait attendre. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'aux petits angles, en GISAXS, les tiges de diffusion par les plots de cobalt pour la période intra-rangée *i.e.* celle de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$, sont très étroites ($\Delta q/q = 3\%$ à mi-hauteur).

Pour interpréter cette différence, formalisons le problème de la diffraction pour des plots supportés, identiques, et non déformés. On peut penser d'abord à l'approche suivante pour décrire la densité électronique : Elle est égale au produit de convolution de la forme des plots ($\omega(\vec{r}) = 1$ à l'intérieur et $\omega(\vec{r}) = 0$ à l'extérieur) par l'ensemble des positions qu'ils occupent sur la surface \vec{r}_n . Le tout est ensuite multiplié par un cristal infini dont les vecteurs

de base du réseau sont ceux de la structure cristalline des plots définie par \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} (figure 2.20).

$$\rho(\vec{r}) = \left[\omega(\vec{r}) \otimes \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right] \times \sum_{n_1, n_2, n_3} \delta(\vec{r} - n_1 \vec{a} - n_2 \vec{b} - n_3 \vec{c}) \quad (2.6)$$

On en déduit l'amplitude diffusée par transformée de Fourier :

$$A(\vec{q}) \propto \left[\Omega(\vec{q}) \times TF \left\{ \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\} \right] \otimes \sum_{H, K, L} \delta(\vec{q} - H \vec{a}^* - K \vec{b}^* - L \vec{c}^*) \quad (2.7)$$

où $\Omega(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de $\omega(\vec{r})$ et \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque de la structure cristalline. Ce calcul conduit

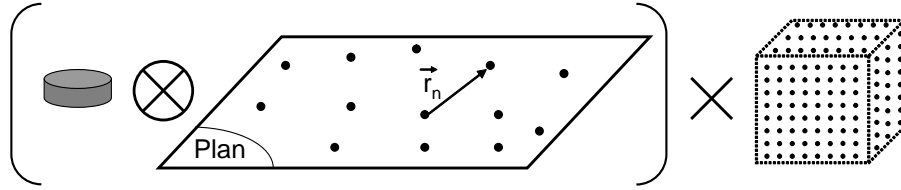
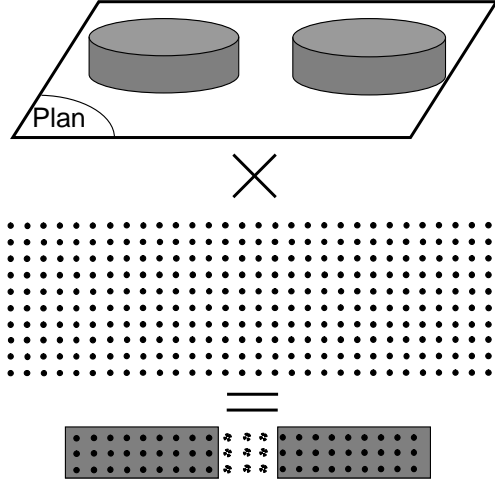


Figure 2.20: Principe du calcul de la densité électronique de plots répartis sur une surface.

à convoluer tous les nœuds du réseau réciproque (origine compris) avec la même fonction, qui dépend de la forme et de l'agencement spatial des plots. Par conséquent l'intensité mesurée devrait être identique aux petits et aux grands angles *i.e.* autour des différents nœuds du réseau réciproque ce qui n'est pas observé dans le cas présent. L'erreur provient de l'hypothèse sous-jacente que les plots sont parfaitement cohérents les uns avec les autres du point de vue de leur structure cristalline (figure 2.21). Si cette hypothèse est acceptable dans le cas de l'homoépitaxie, elle ne l'est plus dès lors que le réseau cristallographique de la surface qui supporte les plots est incommensurable avec celui des plots (*i.e.* en hétéroépitaxie incohérente).

Il faut donc formaliser le problème autrement. Le plot est tout d'abord construit en multipliant la fonction forme du plot $\omega(\vec{r})$ par un cristal infini. Puis le résultat est convolué avec l'ensemble des positions occupées par les

Figure 2.21: Résultat de la multiplication entre des plots de densité électronique uniforme répartis sur une surface et un cristal infini parfait. Quelque soit la position des plots, ils restent en cohérence du point de vue de leur structure cristalline.



plots sur la surface (figure 2.22). Cette approche conduit à des plots qui ne sont plus nécessairement cohérents entre eux du point de vue de leur structure cristalline.

$$\rho(\vec{r}) = \left[\omega(\vec{r}) \times \sum_{n_1, n_2, n_3}^{\infty} \delta(\vec{r} - n_1 \vec{a} - n_2 \vec{b} - n_3 \vec{c}) \right] \otimes \sum_n^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \quad (2.8)$$

On en déduit l'amplitude diffusée :

$$A(\vec{q}) \propto \left[\Omega(\vec{q}) \otimes \sum_{H, K, L}^{\infty} \delta(\vec{q} - H \vec{a}^* - K \vec{b}^* - L \vec{c}^*) \right] \times TF \left\{ \sum_n^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\} \quad (2.9)$$

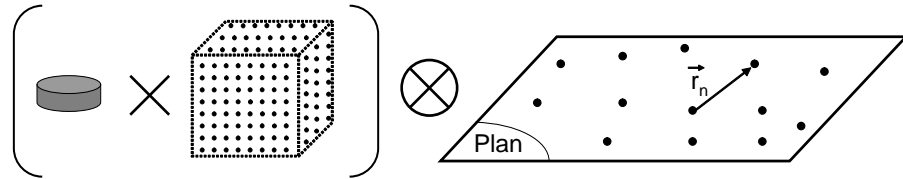


Figure 2.22: Deuxième approche du calcul de la densité électronique de plots répartis sur une surface.

Désormais les nœuds du réseau réciproque sont convolués par la fonction forme des plots $\Omega(\vec{q})$, puis le tout est multiplié par la fonction d'interférence caractéristique de la position relative des plots sur la surface. Par définition

la fonction d'interférence tend asymptotiquement vers 1 à grand transfert de moment signifiant qu'il y a une perte de cohérence de phase ayant pour origine le désordre de positions. Plus le transfert de moment est grand plus la diffraction est sensible aux fluctuations de positions. Par conséquent selon le nœud considéré et sa distance à l'origine du réseau réciproque, les pics de diffraction des plots seront plus ou moins structurés. Pour trouver un critère si un pic de diffraction sera oui ou non structuré, considérons un modèle simple de désordre : le paracristal à une dimension [Hosemann & Bagchi, 1962]. C'est un modèle de désordre cumulatif qui consiste à supposer que la distance entre deux plots adjacents suit une loi de probabilité donnée. L'incertitude sur la distance entre voisins se propagent de proche en proche jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune corrélation de positions entre les plots. Nous supposons que la loi de probabilité est gaussienne pour des raisons de simplicité, la généralité du propos étant conservée. Elle se caractérise par ses premiers moments, *i.e.* la distance moyenne (D) et l'écart type (σ). L'intérêt de ce modèle réside dans le fait que la fonction d'interférence est analytique :

$$S(q) = \frac{1 - e^{-q^2\sigma^2}}{1 + e^{-q^2\sigma^2} - 2e^{-\frac{q^2\sigma^2}{2}} \cos(qD)} \quad (2.10)$$

Seul le rapport $\frac{\sigma}{D}$ est utile pour caractériser la fonction d'interférence. Les exemples donnés sur la figure 2.23 montrent que les oscillations de la fonction d'interférence ne sont plus visibles au bout de la $n^{\text{ième}}$ oscillation, n étant environ égal à $\frac{D}{2\sigma}$. Or pour atteindre le premier pic de Bragg, il faut parvenir à la $m^{\text{ième}}$ oscillation, m étant égal à $\frac{D}{a}$ où a est le paramètre de maille du réseau cristallin. Par conséquent, la condition à remplir pour observer la fonction d'interférence en diffraction aux grands angles est que $n \geq m$ soit $\sigma \leq \frac{a}{2}$ ce qui prouve que l'écart type de la distance entre plots voisins doit être inférieur à la moitié du paramètre de maille du réseau.

Si on considère le cas des plots de Co/Au(111) et de la période intrarangée (figure 2.19), l'absence d'oscillation d'intensité en diffraction démontre que la distance entre plots adjacents n'est pas définie à l'échelle atomique. Ce résultat est en accord avec l'analyse GISAXS (tableau 2.1) qui indique une

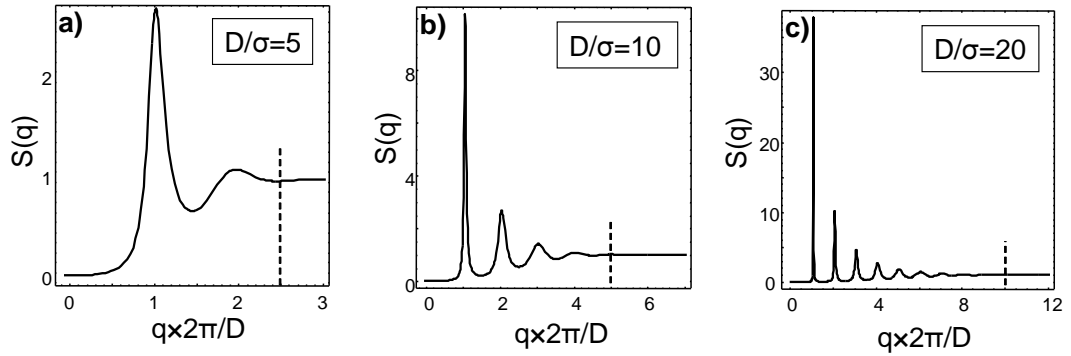


Figure 2.23: Calcul de la fonction d'interférence d'un paracristal unidimensionnel pour différents paramètres $\frac{D}{\sigma}$. Le paracristal tend vers le cristal parfait à mesure que $\frac{D}{\sigma}$ est grand. La limite au delà de laquelle les oscillations de la fonction d'interférence disparaissent est matérialisée par une ligne verticale en pointillée positionnée en $\frac{q \times 2\pi}{D} = 2, 5$, pour le cas a) ; 5 pour b) et 10 pour c).

largeur de la distribution de distances de 0,66 nm bien supérieure à la distance inter-atomique (0,25 nm). Par conséquent les plots de cobalt diffractent de façon incohérente aux grands angles et la forme des pics de diffraction est contrôlée par la taille des plots. Ainsi en complément du GISAXS qui permet de caractériser précisément le super-réseau de plots au détriment de leurs tailles et de leurs formes qui sont délicates à extraire, la diffraction aux grands angles est uniquement sensible à ces derniers paramètres.

En s'appuyant sur l'analyse précédente on peut donner une première estimation de la taille des plots à partir des mesures de diffraction en considérant la largeur à mi-hauteur des pics du cobalt dans la direction radiale (figure 2.19). Les spectres peuvent être analysés à partir de 0,6 monocouche de cobalt déposée, les résultats sont consignés dans le tableau 2.2 suivant :

Rayon (nm)	Dépôt de cobalt (monocouche)				
	0,6	0,8	1,0	1,2	5,0
	1,4	1,7	2,2	2,7	4,9

Tableau 2.2: Evolution du rayon des plots de cobalt estimé à partir des mesures de diffraction pour différents montants déposés.

On peut comparer les résultats obtenus par diffraction et GISAXS seule-

ment pour des dépôts identiques soit une monocouche. On obtient par diffraction un rayon des plots qui est inférieur à celui déduit du GISAXS (respectivement 2,2 et 3,0 nm). Cet écart provient probablement du fait que les plots de cobalt sont déformés par le substrat d'or ce qui conduit à un élargissement supplémentaire du pic. Notre analyse conduit donc à une sous-estimation de la taille des plots en accord avec l'écart de mesure. Une analyse plus rigoureuse consisterait à mesurer la largeur des pics du cobalt en faisant un balayage azimuthal pour s'affranchir du problème des déformations. Il faudrait toutefois déconvoluer la mesure de la mosaïcité des plots.

Soulignons pour conclure que la largeur du pic de diffraction pour un dépôt de cinq monocouches de cobalt permet d'estimer une taille caractéristique égale à 4,9 nm alors que le film est continu. Ce résultat montre que des défauts persistent bien au delà de la coalescence. Ils empêchent la formation d'un film de cobalt de bonne qualité cristalline corroborant les études réalisées par GISAXS.

2.6 Conclusion

Co/Au(111) est un système auto-organisé modèle. La sensibilité du GISAXS à l'organisation spatiale du cobalt pour des montants déposés très inférieurs à la monocouche (0,05 monocouche) a été démontrée. Pour analyser quantitativement le degré d'ordre ainsi que le motif du super-réseau de plots un modèle topographique a été développé. Le motif de la super-maille est modélisé par deux plots de cobalt de tailles et de positions ajustables et l'ordre est décrit à l'aide du modèle du paracristal. L'analyse montre que la période intra-rangée est beaucoup mieux définie que la période inter-rangée, en accord avec le fait que la période de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$ fluctue beaucoup moins que la période inter-chevrons. En ce qui concerne le motif de la super-maille, un relativement bon accord est obtenu entre les résultats de l'analyse GISAXS et ceux de STM jusqu'à environ une monocouche déposée. Au delà, la coalescence des plots fait que l'analyse du GISAXS n'est plus

correcte car le système ne peut plus être modélisé par des plots séparés de cobalt. Toutefois en première analyse, la formation d'un film continu de cobalt même avec des défauts devrait conduire à une diminution très importante de l'intensité mesurée car les variations de densité électronique parallèlement à la surface sont beaucoup plus faibles que celles provenant de plots séparés. Or cette diminution forte de l'intensité (on attend quasiment une extinction à deux monocouches) n'est pas observée. Une possible explication à la persistance du signal est qu'une partie de celui-ci provienne du substrat d'or dont le pouvoir diffusant est bien supérieur. Une campagne d'expériences de GISAXS anomal au seuil K du cobalt nous a permis de montrer qu'il n'en est rien ; l'intensité mesurée provient essentiellement du cobalt. Pour interpréter l'intensité GISAXS à la coalescence il est donc nécessaire de développer une analyse plus complexe du film de cobalt prenant en compte sa rugosité résiduelle et les défauts structuraux que sont les joints de grain. En parallèle à cette analyse, une cartographie à 3D de l'espace réciproque du super-réseau de plots de cobalt a été réalisée, ouvrant la voie à une caractérisation cristallographique précise du motif du super-réseau. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'interprétation de l'intensité diffusée aux petits angles et aux grands angles autour des nœuds du réseau réciproque par un système de plots cristallins ordonnés à longue distance. L'idée communément admise selon laquelle les deux sont identiques si les déformations du réseau cristallin sont négligées est critiquée. Ce résultat n'est vrai que si la distance entre les plots est cohérente avec le réseau cristallin des plots, ce qui en général n'est pas vrai comme par exemple en hétéroépitaxie non cohérente. Expérimentalement le cas de Co/Au(111) est particulièrement intéressant : la période intra-rangée de plots est très bien caractérisée en GISAXS tandis qu'aux grands angles, les plots diffractent de façon incohérente, comme si le système était désordonné. Par conséquent le GISAXS permet d'étudier les systèmes auto-organisés contrairement à la diffraction aux grands angles, qui, à moins que le système soit ordonné avec une précision atomique, ne peut déceler l'ordre à l'échelle nanométrique.

CHAPITRE 3

Etude par GISAXS et STM de la surface d'Au(677) crantée et de la croissance auto-organisée de plots de cobalt

3.1 Introduction

Si la croissance de plots de cobalt sur Au(111) est bien ordonnée sur des domaines d'aire de l'ordre de $100 \times 100 \text{ nm}^2$, au delà, la symétrie trois de la surface impose qu'il existe d'autres variants de la reconstruction en chevrons limitant la cohérence du réseau de plots (figure 3.1). En outre la présence de défauts, principalement des marches, détruit l'ordre à longue distance. L'utilisation de surfaces vicinales permet de remédier à ces deux inconvénients. En brisant la symétrie de la surface, un seul variant de la reconstruction est privilégié, en outre les défauts qu'étaient initialement les marches sont désormais ordonnés et participent à la structuration périodique de la sur-

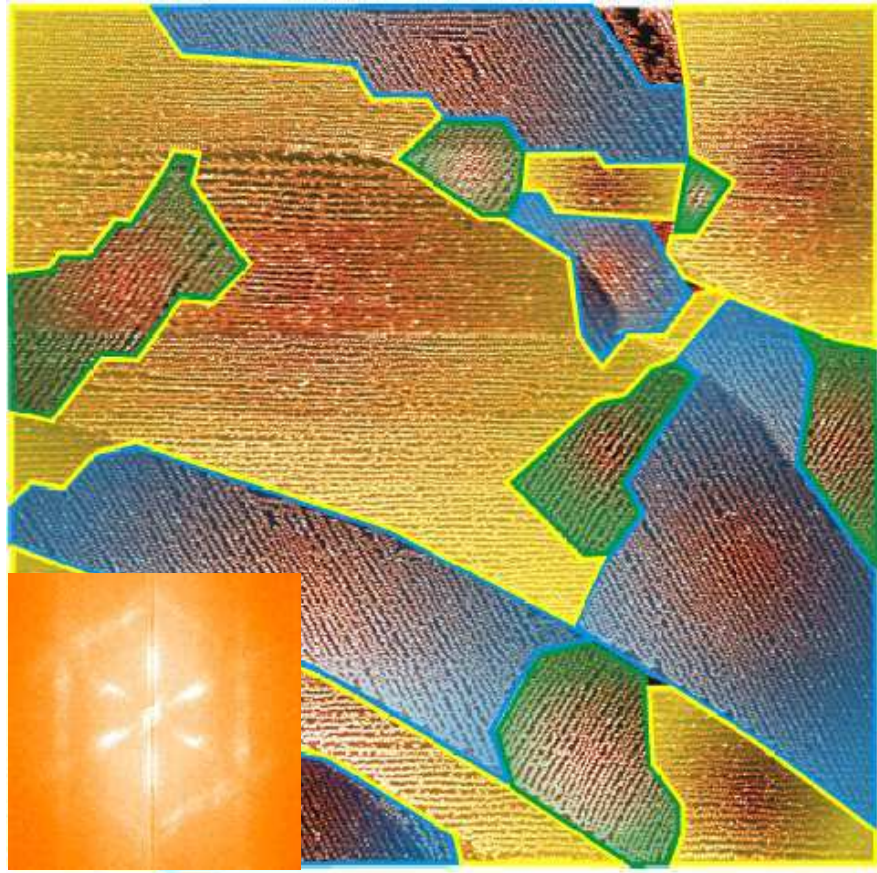


Figure 3.1: Image STM de plots de Co/Au(111) ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$) extraite de la référence [Fruchart, 2003a]. Les trois orientations de domaines sont soulignées par trois couleurs différentes. En encart est représentée la transformée de Fourier de l'image.

face. Parmi toutes les surfaces vicinales possibles de l'Au(111), toutes celles qui ne sont pas reconstruites, ou pour lesquelles les lignes de reconstructions sont parallèles aux marches ne conviennent pas. Les surfaces qui facettent sont aussi exclues car leurs périodicités sont délicates à maîtriser. La surface idéale est donc une surface à marches de type $\{111\}$ pour laquelle les lignes de discommensuration sont perpendiculaires aux bords de marches. En outre la période inter-marche doit être ajustée suivant deux critères. Le premier est d'obtenir une taille de terrasse suffisante pour pouvoir réaliser des plots de cobalt de dimensions nanométriques. Le second est d'obtenir un ordre à longue distance entre les marches nécessaire à la croissance auto-organisée

des plots de cobalt. L'ordre étant contrôlé par l'interaction répulsive entre les marches, l'agrandissement des terrasses réduit l'interaction et augmente le désordre. Notre choix s'est finalement porté sur la surface d'Au(788) car elle a les qualités requises et une bonne stabilité. Les premières études de croissance de Co/Au(788) ont été effectuées dans le groupe de Sylvie Rousset au GPS [Repain *et al.*, 2002b]. Ils ont pu mettre en évidence la croissance ordonnée de plots de cobalt ainsi que le rôle prépondérant joué par la température [Rohart *et al.*, 2004]. Une analyse systématique a permis de montrer qu'une croissance à basse température (130 K) suivie d'un recuit à température ambiante permet d'améliorer considérablement le degré d'ordre par rapport à une croissance directe à température ambiante. Nous avons mené une campagne d'expériences à l'ESRF sur l'instrument SUV de la ligne CRG française BM32 en explorant les croissances à basse température et à température ambiante par GISAXS et GIXD. Dans ce chapitre je ne mentionnerais cependant que les résultats GISAXS, pour la croissance à température ambiante.

3.2 Méthode expérimentale

La préparation de la surface vicinale d'or est identique à celle opérée sur la surface d'Au(111). Elle consiste à faire des cycles de bombardement recuit pour retirer la couche d'écrouissage et les impuretés de surface. Le dépôt de cobalt est réalisé grâce à une source à bombardement électronique qui chauffe un barreau de cobalt de grande pureté (99,99%). La vitesse de dépôt, de l'ordre 0,1 monocouche par heure, a été calibrée grâce à une micro-balance à quartz. Pour étudier la surface et la croissance des plots de cobalt, une campagne d'expériences a été menée en 2003 sur la ligne BM32 de l'ESRF. Le faisceau, de longueur d'onde $\lambda=0,06888\text{nm}$ (18 keV), frappe la surface sous incidence rasante, à l'angle critique ($0,25^\circ$) et l'intensité diffusée aux petits angles est collectée à une distance de 0,885 m de l'échantillon.

3.3 La surface d'Au(788) - Etude STM

La surface d'Au(788) est l'archétype d'une surface vicinale (figure 3.2). Elle est constituée d'un escalier régulier (3,83 nm) de marches monoatomiques (0,235 nm) très rectilignes du fait d'une énergie de crans élevée [Repain, 2001]. Un seul variant de la reconstruction est présent sur la surface grâce à la levée de dégénérescence énergétique introduite par la brisure de symétrie. La reconstruction, de période égale à 7,2 nm, est faite de doubles lignes de discommensuration orientées perpendiculairement aux bords de marches selon la direction $[\bar{2}11]$. Elles sont clairement visibles en soustrayant l'escalier vicinal des images de STM : des lignes de corrugation blanches semblables à celles observées sur la surface d'Au(111) traduisent une élévation de l'ordre de 0,02 nm. Elles révèlent vraisemblablement la présence de fautes d'empilement entre des domaines surfaciques hexagonal compact et cubique à faces centrées. Une étude précise montre que ces lignes ne sont pas exactement perpendiculaires aux bords de marches mais forment une structure en V (rétrécissement de l'empilement hexagonal compact à proximité du bord de marche montant).

La surface que nous avons étudiée a une faute de coupe par rapport à la surface d'Au(788) nominale. Malgré cet écart, les propriétés essentielles de la surface vis-à-vis de l'auto-organisation de plots de cobalt sont préservées. Qualitativement sa première caractéristique est la présence régulière de crans sur les bords de marches (figure 3.2a). Ils conduisent à une désorientation moyenne du bord de marche d'environ 6° . Cette valeur est à prendre avec prudence car des distorsions de l'image dues à la dérive des éléments piézoélectriques du STM peuvent fausser les mesures. Une valeur beaucoup plus précise sera déduite des images GISAXS. L'analyse des crans révèle qu'ils ne sont pas monoatomiques, mais qu'ils se regroupent périodiquement pour former des zones inclinées et diffuses qui traduisent une forte mobilité à température ambiante. En soustrayant numériquement aux images STM l'escalier vicinal, on observe que les crans sont piégés entre les lignes de discommensuration, dans les zones cubique à faces centrées. Ce phénomène

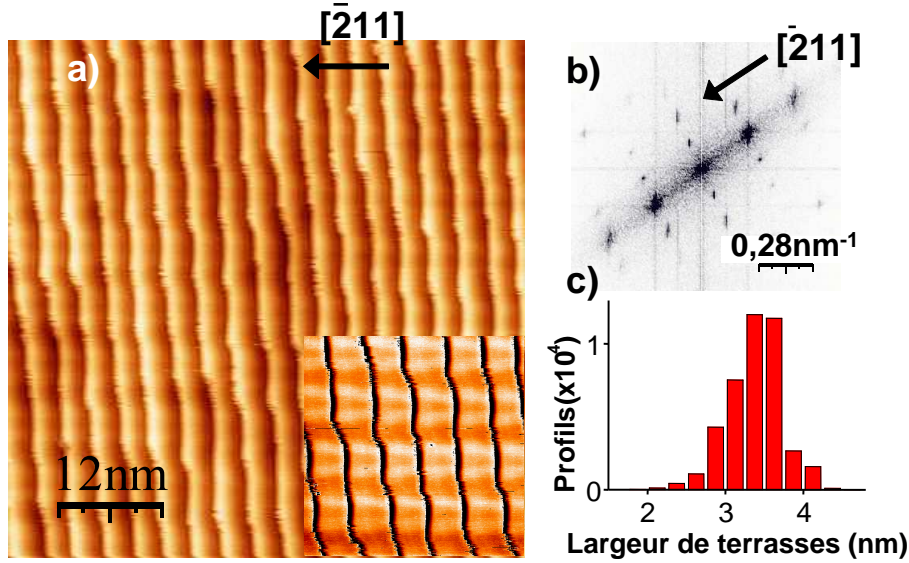


Figure 3.2: a) Image STM réalisée par S. Rohart (Groupe de Physique des Solides, de la surface vicinale d'or étudiée). En encart un "zoom" sur une région traitée numériquement fait ressortir les lignes de discommensuration (corrugation blanche). Entre celles-ci des zones inclinées et diffuses traduisent la présence de crans. b) Transformée de Fourier d'une image traitée. On voit nettement la périodicité des marches ainsi que celle de la reconstruction. c) Histogramme des largeurs de terrasse effectué sur environ 20000 profils.

a déjà été observé [Repain, 2001] sur les surfaces d'Au(111) : les doubles lignes de discommensuration traversent uniquement les bords de marche de type $\{111\}$. Les crans sont donc exclus des zones hexagonal compact, et se concentrent dans les zones cubique à faces centrées. L'existence de cette interaction entre les crans et la reconstruction est essentielle pour analyser les clichés de GISAXS car elle impose de prendre en compte la diffusion par des crans ordonnés à longue distance pour calculer l'intensité diffusée. Le dernier point concerne la largeur des terrasses (figure 3.2c). On trouve une largeur moyenne de 3,28 nm et une variance de 0,6 nm (statistique réalisée sur 5 images de $60 \times 60 \text{ nm}^2$ soit environ 20000 profils de marches). La largeur des terrasses est à comparer à la valeur nominale de 3,83 nm pour l'Au(788). L'angle de coupe ($4,1^\circ$) est donc ici plus élevé que pour l'Au(788) ce qui correspond approximativement à une surface d'Au(677), les crans n'étant pas pris en compte.

3.4 La surface d'Au(677) crantée - Etude GISAXS

Nous avons étudié cette surface d'Au(677) crantée par GISAXS. Pour caractériser aussi quantitativement que possible la surface, l'essentiel du réseau réciproque a été mesuré aux petits angles. Des clichés ont été mesurés à différents azimuths en effectuant des rotations successives de l'échantillon de 1° sur une large gamme angulaire (140°). Il en résulte une mesure volumique de l'intensité diffusée autour de l'origine. Sur la figure 3.3, l'intensité GISAXS dans le plan de la surface est représentée. On peut y voir les tiges de diffusion des marches, (10) et (20), ainsi que celles des crans, (01) et (02), tournées de $\pi/2 - \varepsilon$; le décalage ε provenant des crans qui désorientent le bord de marche moyen. On a pu aussi mesurer les ordres supérieurs (11) et (12) communs aux deux périodicités. Ce dernier point est instructif dans la mesure où il démontre que la surface ne peut pas être décrite comme la simple superposition de deux réseaux 1D (marches et crans). La présence de termes croisés dans la densité électronique impose de considérer le calcul de la diffusion dans sa globalité.

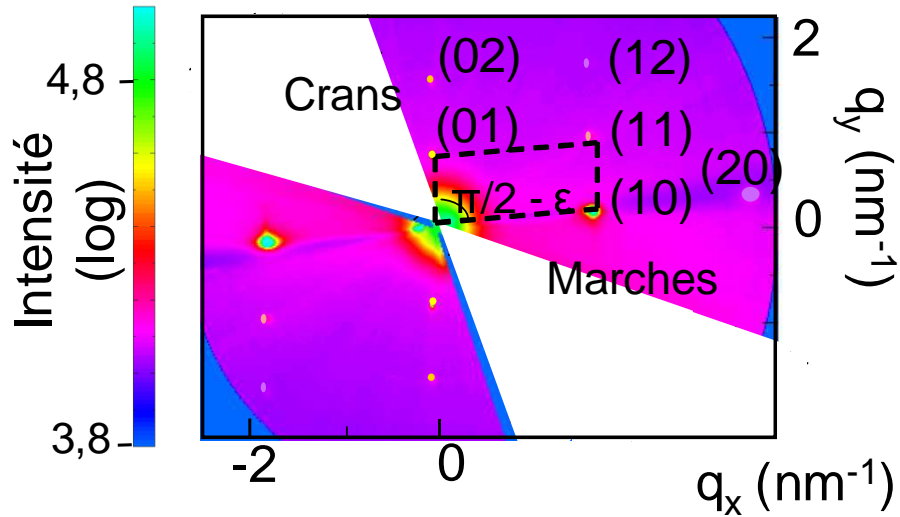


Figure 3.3: Carte expérimentale du réseau réciproque dans le plan de la surface vicinale crantée.

3.4.1 Hypothèse et modélisation de la surface

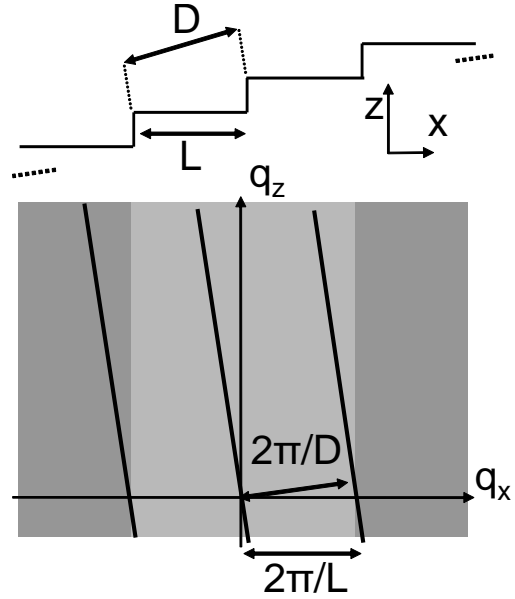
Le but est d'évaluer l'intensité diffusée par la topographie de la surface ainsi que par la reconstruction. Le calcul étant complexe, il est utile d'estimer la contribution de chacun des termes. Le point le plus important est de comparer les crans et la reconstruction qui, ayant la même période, diffusent aux mêmes angles. L'estimation de la contribution spécifique des crans se fait en calculant l'écart morphologique entre la marche crantée et la marche droite moyenne. Connaissant la désorientation angulaire ($\sim 6^\circ$), on peut estimer la densité de crans. Par période de reconstruction on obtient approximativement 3 crans soit $\pm 1,5$ rangées atomiques d'écart avec la marche rectiligne. En ce qui concerne la reconstruction, nous pouvons estimer la variation de la densité électronique au passage des lignes de discommensuration à partir des effets de dilatation du réseau cristallin. Des mesures de réflectivité [Sandy *et al.*, 1991] sur la surface d'Au(111) montre que c'est essentiellement le dernier plan qui est perturbé avec une contraction dans le plan d'environ 4%, mais une dilatation de la dernière distance interplanaire de $\sim 3\%$ ce qui conduit à une augmentation de la densité électronique de seulement $\sim 1\%$. Comme il y a 14 rangées atomiques dans la terrasse (largeur 3,28 nm), la quantité de matière impliquée dans le facteur de forme de la reconstruction est donc de l'ordre de $\pm 1\% \times 14 = \pm 0,14$ rangées atomiques. L'intensité diffusée par la reconstruction peut donc être négligée devant celle provenant des crans. Ajoutons que des mesures de GISAXS ont été effectuées sur la surface d'Au(111) nue et n'ont pas révélé de signal de reconstruction, ou tout au moins un signal très faible (deux ordres de grandeur inférieur à l'intensité mesurée sur la surface d'Au(677)). En supposant que les effets de dilatation induits par la reconstruction sur les surfaces d'Au(111) et d'Au(677) sont semblables nous pouvons en conclure que ce sont bien les crans qui sont à l'origine de la diffusion observée. Les mêmes considérations topographiques et élastiques conduisent à comparer la diffusion par une marche (topographie) et celle occasionnée par le champ de déplacements induit par ce défaut surfacique. La faible compressibilité de l'or, grâce à un coefficient de Poisson

proche de 0,5 (0,412 [Hirth, 1982]), réduit le champ de dilatation et donc le pouvoir diffusant.

En somme, pour évaluer le GISAXS, la modélisation de la surface se réduit à décrire sa topographie.

3.4.2 Le modèle

Figure 3.4: Modèle topographique d'une surface vicinale parfaite et de son réseau réciproque. La périodicité des marches (D) impose aux tiges de diffusion (\parallel) d'être inclinées par rapport à la normale au plan cristallographique des marches. En grisé est représenté schématiquement le module au carré du facteur de forme d'une terrasse de largeur L .



La diffraction par les surfaces est un problème classique en science des surfaces. Le modèle à deux niveaux, les surfaces vicinales, le facettage sont autant de morphologies à caractériser. Dans le cas d'une surface parfaitement périodique, le calcul de la diffusion est trivial : il se réduit à calculer le facteur de forme de la structure élémentaire, *i.e.* la transformée de Fourier de sa forme, de prendre son module au carré, puis de le multiplier par des tiges, perpendiculaires à la surface, caractéristiques de la périodicité (figure 3.4). Dans le cas non idéal, le problème se complique car il faut empiler des objets ayant des dimensions variables. Il faut donc traiter le problème de la diffusion par des objets corrélés (Taille-Distance). Depuis le travail pionnier de Lent et Cohen [Lent et al., 1984], de nombreux résultats analytiques ont été obtenus notamment dans le cadre de la Méthode des Matrices de Phase [Croset et al.,

1998; Uimin et al., 1997]. Cependant jusqu'à aujourd'hui tous les calculs sont fondés sur une modélisation unidimensionnelle de la surface. Nous proposons ci-dessous une méthode originale, permettant d'étendre les calculs au cas d'une surface vicinale crantée, structurée à deux dimensions. Les détails des calculs sont donnés et appliqués tout d'abord aux cas connus de la surface vicinale et du modèle à deux niveaux.

La surface vicinale

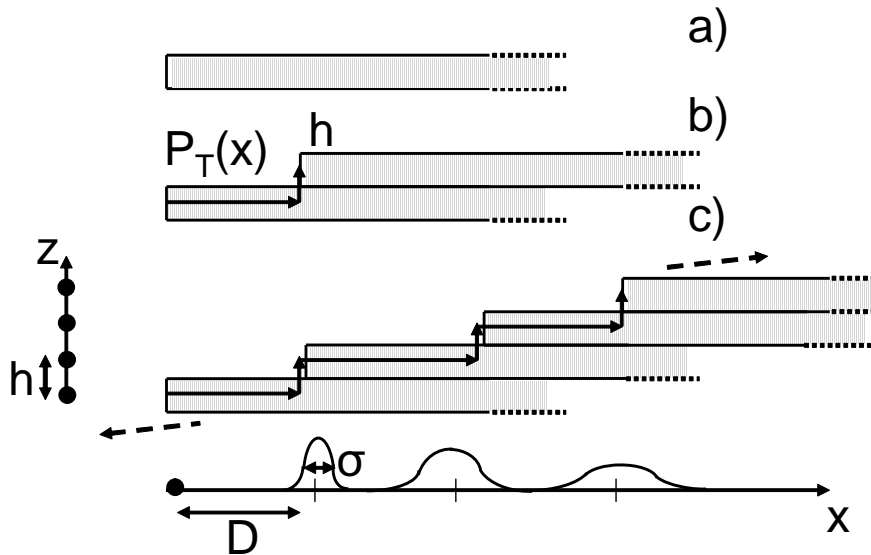


Figure 3.5: Principe de la construction d'une surface vicinale. a) Objet élémentaire : un rectangle de hauteur h et de largeur semi-infinie. b) Positionnement d'un second objet élémentaire décalé de la hauteur h selon l'axe z et d'une distance D selon l'axe x (largeur de terrasse). Celle-ci suit une loi de probabilité $P_T(x)$ centrée sur \bar{D} et d'écart type σ . c) Construction de proche en proche de la surface vicinale. Le modèle conduit à une perte de l'ordre à longue distance.

L'analyse d'une surface vicinale montre qu'il existe une structure élémentaire. Elle consiste en un "rectangle" de hauteur h et de largeur "semi-infinie" (figure 3.5). Cette structure se répète périodiquement pour décrire l'ensemble de l'escalier vicinal. En première analyse, la largeur des terrasses est distribuée selon une loi de probabilité $P_T(x)$ indépendante de la largeur

des terrasses voisines. L'intensité diffusée s'écrit sous la forme du produit entre le module au carré du facteur de forme de la structure élémentaire $F_{vicinale}(q_x, q_z)$ et la fonction d'interférence du paracristal à 1D $S(q_x, q_z)$.

$$I(q_x, q_z) = |F_{vicinale}(q_x, q_z)|^2 \times S(q_x, q_z) \quad (3.1)$$

▷ Le facteur de forme de la structure élémentaire :

$$\begin{aligned} F_{vicinale} &= \int_{-h/2}^{h/2} e^{iq_z z} dz \int_{-\infty}^0 e^{iq_x x + \mu x} dy \\ &= \frac{-2i}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \end{aligned} \quad (3.2)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéique au sein du matériau projeté sur l'axe des x. Notons que le résultat est indépendant de μ car $\mu \ll q_x \sim 2\pi/D$, *i.e.* que la longueur d'atténuation du faisceau est très supérieure à la période inter-marche.

▷ La fonction d'interférence $S(q_x, q_z)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la position des marches.

$$\begin{aligned} S(q_x, q_z) &= TF\{g(x, z)\} \\ S(q_x, q_z) &= TF\{\delta(x) \otimes \delta(z) + \\ &\quad + P_T(x) \otimes \delta(z-h) + P_T(x) \otimes \delta(z-h) \otimes P_T(x) \otimes \delta(z-h) + \\ &\quad + P_T(-x) \otimes \delta(z+h) + P_T(-x) \otimes \delta(z+h) \otimes P_T(-x) \otimes \delta(z+h) \dots\} \\ S(q_x, q_z) &= 1 + (P_T(q_x)e^{iq_z h} + (P_T(q_x)e^{iq_z h})^2 \dots + c.c.) \end{aligned} \quad (3.3)$$

où $P_T(q_x)$ est la transformée de Fourier de la loi de distribution de largeur des terrasses, $P_T(x)$, et c.c. désigne le complexe conjugué. La série étant sommable car $|P_T(x)| \leq 1$, on obtient finalement :

$$S(q_x, q_z) = Re \left\{ \frac{1 + P_T(q_x)e^{iq_z h}}{1 - P_T(q_x)e^{iq_z h}} \right\} \quad (3.4)$$

D'où l'expression de l'intensité :

$$\begin{aligned} I(q_x, q_z) &= \left[\frac{2}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \right]^2 Re \left\{ \frac{(1 + e^{iq_z h} P_T(q_x))}{1 - e^{iq_z h} P_T(q_x)} \right\} \\ I(q_x, q_z) &= \frac{2}{(q_x q_z)^2} Re \left\{ \frac{(1 - e^{iq_z h})(1 - P_T(q_x))}{1 - e^{iq_z h} P_T(q_x)} \right\} \end{aligned} \quad (3.5)$$

L'intérêt de cette dernière formulation [Croset et al., 1998] est de mettre en évidence le rôle symétrique joué par les terrasses et les marches, puisque $e^{iq_z h}$ joue le rôle de la fonction caractéristique de la hauteur de marche $P_M(z)$. Le résultat se généralise donc selon :

$$I(q_x, q_z) = \frac{2}{(q_x q_z)^2} \text{Re} \left\{ \frac{(1 - P_M(q_z))(1 - P_T(q_x))}{1 - P_M(q_z)P_T(q_x)} \right\} \quad (3.6)$$

A titre d'exemple pour une hauteur de marche fixe et une distribution gaussienne de la largeur de terrasse :

$$P_T(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-D)^2}{2\sigma^2}}$$

où D et σ sont respectivement la taille moyenne des terrasses et la largeur de la distribution. $P_T(q_x)$ et $I(q_x, q_z)$ s'écrivent explicitement :

$$\begin{aligned} P_T(q_x) &= \Phi e^{iq_x D} \quad \text{avec} \quad \Phi = e^{-\frac{(q_x \sigma)^2}{2}} \\ I(q_x, q_z) &= \left[\frac{2}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \right]^2 \frac{1 - \Phi^2}{1 + \Phi^2 - 2\Phi \cos(q_z h + q_x D)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Notons que dans l'expression de la fonction d'interférence, le terme de phase $q_z h + q_x D$ montre que les tiges sont inclinées par rapport au plan cristallographique des terrasses et alignées sur la normale à la surface physique. Avant de passer au cas plus complexe de la surface vicinale crantée, traitons le cas aussi classique de la surface à deux niveaux.

Le modèle à deux-niveaux

Le modèle à deux niveaux permet d'évaluer l'intensité diffusée par une surface peu rugueuse. Elle est modélisée par l'alternance de marches mono-atomiques montante et descendante. Ces deux objets élémentaires sont différents. Plus précisément leur superposition s'annule ce qui permet de conclure que les deux facteurs de forme sont opposés (figure 3.6) :

$$F(q_x, q_z) = \pm \frac{2i}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \quad (3.8)$$

On est donc en présence d'un paracristal dont les nœuds sont remplis alternativement d'un objet F puis d'un objet $-F$. En notant respectivement $P_+(q_x)$

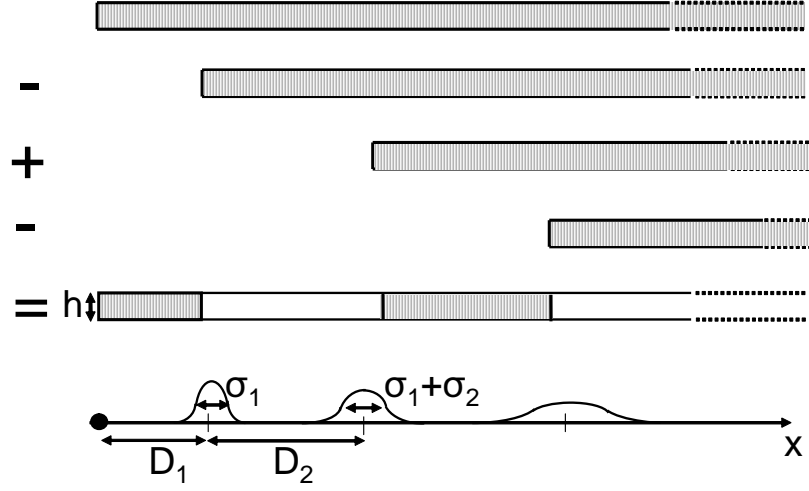


Figure 3.6: Construction du modèle à deux niveaux. L'objet élémentaire est identique au cas de la surface vicinale. Le principe de la construction est de sommer et de soustraire alternativement cet objet qui est décalé selon l'axe x à chaque opération. Les lois de probabilités de positionnement dépendent de l'opération arithmétique effectuée (\pm). Par exemple si les lois de probabilité sont identiques nous sommes dans le cas où le taux de couverture du dernier plan atomique est égal à $\frac{1}{2}$.

et $P_-(q_x)$ les fonctions caractéristiques des distributions de largeurs des terrasses supérieures $z = +h/2$ et inférieures $z = -h/2$, on obtient l'expression de l'intensité suivante :

$$\begin{aligned}
 I(q_x, q_z) &= \left[\frac{2}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \right]^2 \\
 &\times TF\{\delta(x) \otimes \delta(z) - P_-(x) \otimes \delta(z - h) \\
 &+ P_+(x) \otimes \delta(z + h) \otimes P_-(x) \otimes \delta(z - h) - \dots\} \\
 I(q_x, q_z) &= \left[\frac{2}{q_x q_z} \sin(q_z h/2) \right]^2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{(1 - P_+(q_x))(1 - P_-(q_x))}{1 - P_+(q_x)P_-(q_x)} \right\} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Nous retrouvons le résultat obtenu par B. Croset *et al.* [Croset *et al.*, 1997; Croset *et al.*, 1998].

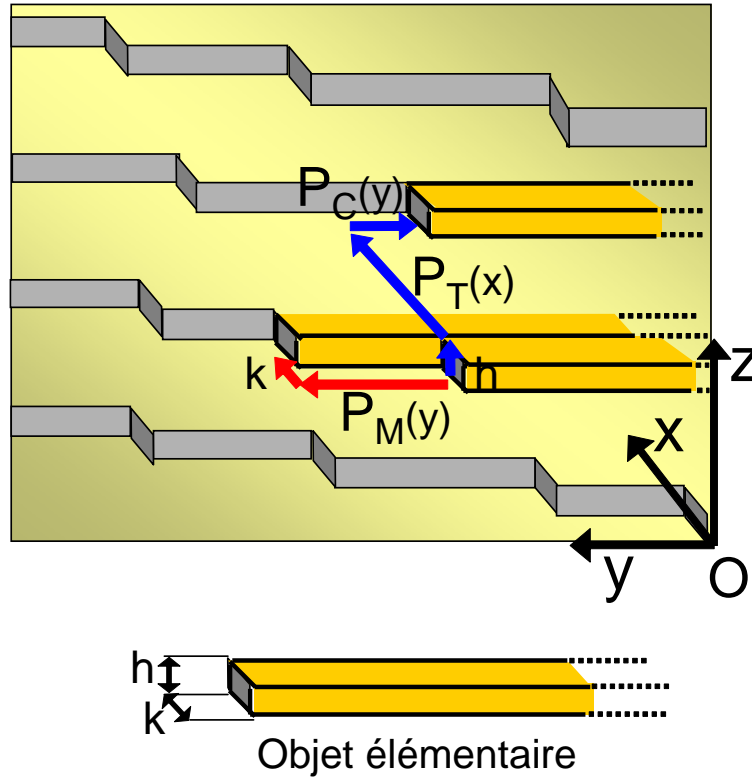


Figure 3.7: Schéma de principe de la modélisation de la surface vicinale crantée régulière (cran et marche de dimensions fixes). Objet élémentaire : un parallélépipède de hauteur h , de profondeur k et de largeur semi-infinie dans la direction y . La surface est construite sur le même principe que la surface vicinale en ajoutant pas à pas des objets élémentaires localisés selon une certaine loi de probabilité. Dans le cas de la surface vicinale crantée, la périodicité s'opère dans deux directions : selon le bord de marche et perpendiculairement aux marches. Une loi de probabilité décrit la distribution de distances entre les crans $P_M(y)$ (direction du bord de marche) et deux lois de probabilités décrivent respectivement la largeur de la terrasse $P_T(x)$ et la position du cran de la marche supérieure selon la direction (Oy) $P_C(y)$.

La surface vicinale crantée

En première analyse, considérons des marches et des crans de dimensions fixes. On peut définir une structure élémentaire (un motif) semblable à celui de la surface vicinale. Ce motif est un cran prolongé infiniment dans la direction y (figure 3.7). Prenons par exemple un cran rectangulaire (hauteur h et largeur k) qui forme un angle droit avec le bord de marche. Le facteur

de forme élémentaire est donc un parallélépipède rectangle de hauteur h , de largeur k et de profondeur semi-infinie. Le calcul donne immédiatement :

$$\begin{aligned} F_{\text{vicinale crantée}} &= \int_{-h/2}^{h/2} e^{iq_z z} dz \int_{-k/2}^{k/2} e^{iq_x x} dx \int_{-\infty}^0 e^{iq_y y + \mu y} dy \\ &= \frac{-4i}{q_x q_y q_z} \sin(q_z h/2) \sin(q_x k/2) \end{aligned} \quad (3.10)$$

D'autres formes de crans plus complexes peuvent être envisagées, cependant le GISAXS n'est pas sensible à la forme exacte des crans (échelle atomique) contrairement à la diffraction aux grands angles. Nous nous bornerons donc à cette forme simplifiée du facteur de forme. Les crans sont ordonnés selon deux axes privilégiés : le bord de marche moyen (par définition) et la direction perpendiculaire aux marches. Par hypothèse nous découplerons ces deux directions. Les positions des crans sont décrites de proche en proche par une loi de probabilité qui ne dépend que de la position du cran précédent. Cette hypothèse est discutable dans la mesure où les crans interagissent entre eux à longue distance (interaction élastique). Ce problème se rencontre également pour les marches. Il faudrait pour le résoudre pouvoir prendre en compte des corrélations au $n^{\text{ième}}$ voisin. Néanmoins nos premières tentatives pour résoudre ce problème dans le cas général n'ont pas abouti. L'objectif est donc de simuler la diffusion par une surface vicinale crantée en connaissant uniquement les lois de distribution de largeur de terrasses et de distance inter-cran. En résumé, nous sommes dans le cas simple où un objet élémentaire a pu être défini, il est spatialement ordonné selon deux directions et l'ordre se modélise par deux paracrystaux à 1D. Pour la direction parallèle au bord de marche moyen :

$$S_{\parallel}(q_x, q_y) = Re \left\{ \frac{1 + e^{iq_x k} P_M(q_y)}{1 - e^{iq_x k} P_M(q_y)} \right\} \quad (3.11)$$

où $P_M(q_y)$ est la fonction caractéristique de la distribution de distance inter-cran le long de la marche. Pour la direction perpendiculaire au bord de

marche :

$$S_{\perp}(q_x, q_y, q_z) = \text{Re} \left\{ \frac{1 + e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y)}{1 - e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y)} \right\} \quad (3.12)$$

où $P_T(q_x)$ et $P_C(q_y)$ sont respectivement les fonctions caractéristiques de la distribution de largeur des terrasses et de la distribution de position du cran sur le bord de marche supérieur (figure 3.7).

La surface d'Au(677) crantée que nous étudions est cependant un peu plus complexe dans la mesure où les crans s'accolent et forment des décrochements de plusieurs crans. Ils sont modélisés par un seul "grand" cran et une distribution de tailles $P_L(x)$. Le résultat précédent se généralise donc pour des crans de dimensions variables selon (hauteur fixe ; distribution de largeurs) :

$$\begin{aligned} I(q_x, q_y, q_z) &= \left[\frac{4}{q_x q_y q_z} \sin(q_z h/2) \right]^2 \times \\ &\times \text{Re} \left\{ \frac{(1 - P_M(q_y))(1 - P_L(q_x))}{1 - P_C(q_y) P_L(q_x)} \right\} \times \\ &\times \text{Re} \left\{ \frac{1 + e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y)}{1 - e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y)} \right\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

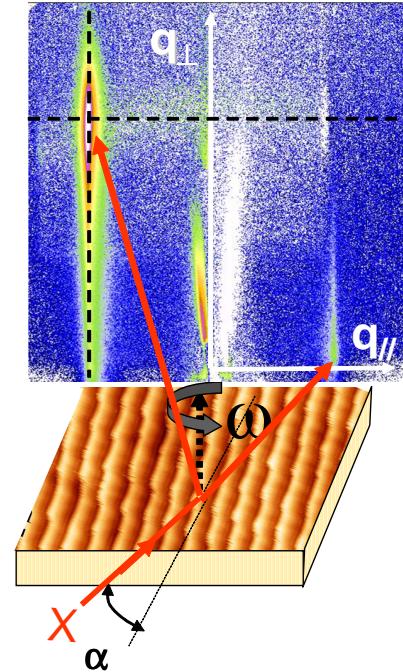
Les distributions considérées sont donc au nombre de quatre, modélisées chacune par une loi gaussienne et caractérisée par leurs deux premiers moments. Elles permettent de décrire la distribution de largeur des crans $P_L(q_x)$, la distribution de distance entre crans le long du bord de marche $P_M(q_y)$, la distribution de largeur de terrasses $P_T(q_x)$ et la distribution de position du cran sur la marche supérieure (ou inférieure) selon (Oy), $P_C(q_y)$.

3.4.3 Expériences et simulations

Le principe de l'analyse est de simuler le GISAXS d'une surface vicinale crantée à partir du modèle décrit précédemment (équation 3.13), de le comparer aux données expérimentales, puis d'ajuster les paramètres morphologiques. L'expérience étant réalisée avec un angle d'incidence égal à

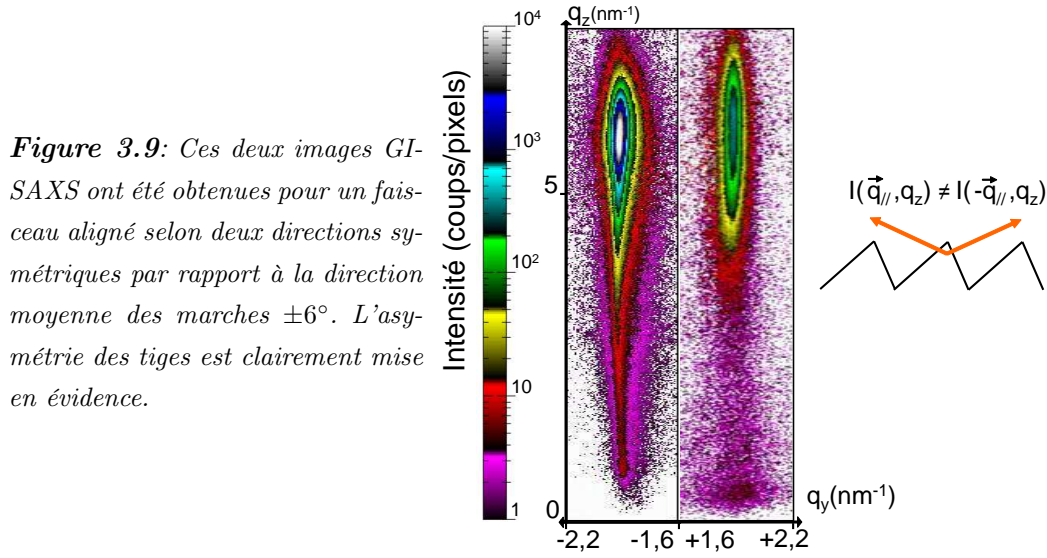
l'angle critique les simulations sont effectuées dans le cadre de l'approximation DWBA [Rauscher *et al.*, 1999] en faisant l'hypothèse que la surface vicinale crantée est un objet déposé sur une surface plane. Etant donné que le modèle prévoit de reproduire l'ensemble de l'espace réciproque, toutes les tiges de diffusion provenant de l'ordre des marches, des crans, ainsi que les termes croisés ont été ajustées simultanément. En outre, un grand nombre d'azimuts a été mesuré sur chaque tige, permettant de les décrire en 3D. Ainsi, 15 coupes ont été ajustées pour les tiges de diffusion par les marches ; 13 coupes pour celles provenant des crans et 11 coupes pour les termes croisés (figure 3.8). Une telle quantité de données contraint très fortement le modèle. Toutefois, pour plus de clarté l'analyse de chacune des tiges de diffusion est présentée séparément. Les résultats restent cependant indissociables les uns des autres, par exemple l'amplitude relative des différentes tiges est bien reproduite et plus particulièrement les deux ordres de grandeur entre les termes croisés et les tiges de diffusion par les marches.

Figure 3.8: Exemple de cliché GISAXS obtenu pour un faisceau désaligné de $\omega = 6^\circ$ par rapport à la direction moyenne des marches. La tige de diffusion par les marches intersecte donc la sphère d'Ewald hors du plan grâce à la courbure de la sphère d'Ewald. Des coupes d'intensité sont réalisées sur le cliché (en pointillés) pour extraire le signal diffusé.



Les tiges de diffusion par les marches

La principale caractéristique de la diffusion par les marches est l'asymétrie entre les deux tiges mesurées. Elle a pour origine l'absence de symétrie miroir de la surface (figure 3.9). Cette asymétrie est d'autant plus marquée que l'on s'éloigne des conditions d'application de la règle de Friedel ($I(\vec{q}_{\parallel}) = I(-\vec{q}_{\parallel})$), *i.e.* loin en q_z .



Les courbes ajustées ainsi que les coupes expérimentales sont données sur la figure 3.10. Les ajustements sont "corrects" mais certains défauts persistent. L'intensité à grands transferts de moments en q_z n'est pas bien reproduite par la simulation. Une explication possible est la présence d'une rugosité de surface (terrasse rugueuse, bord de marche rugueux) qui n'est pas prise en compte dans le modèle. La sensibilité du signal à la rugosité dépend du transfert de moment et conduit à une atténuation exponentielle de l'intensité en fonction de q_z . Le second défaut dans les simulations est lié à la position ainsi qu'à la valeur de l'intensité à l'angle critique en émergence (Yoneda [Yoneda, 1963]). Il est en effet prévu théoriquement (théorie DWBA) une augmentation de la diffusion diffuse à l'angle critique en émergence. Or celle-ci ne se produit pas à la position attendue et se déplace en fonction de l'orientation de l'échantillon. Ajoutons qu'elle n'est plus visible lorsque le

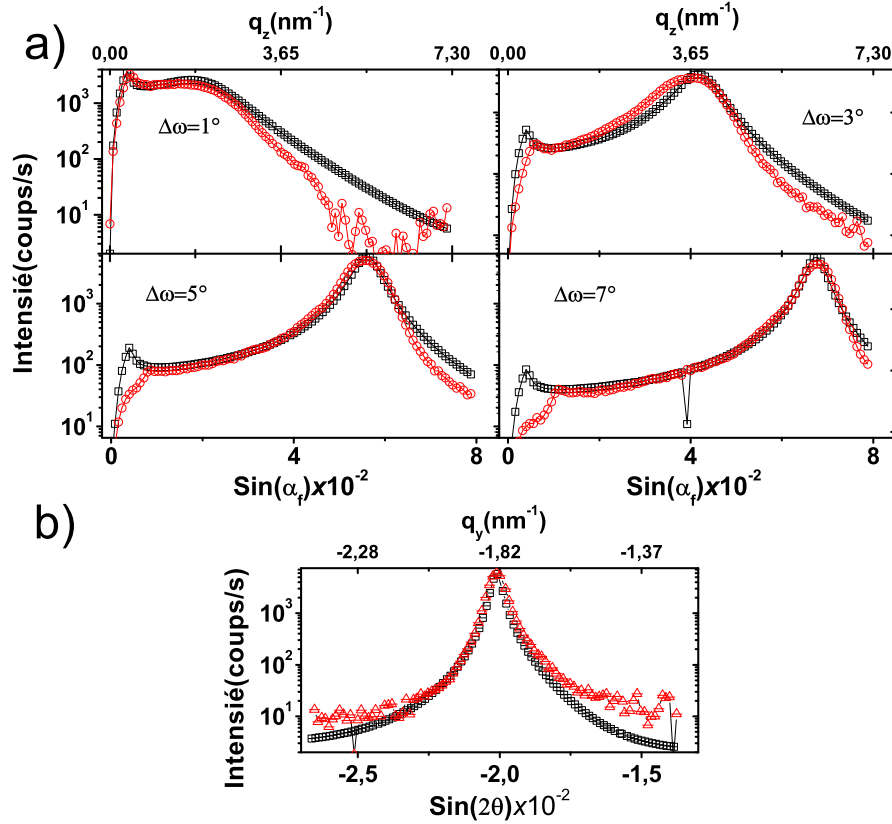


Figure 3.10: Ajustements (\square) et coupes expérimentales (\circ) des tiges de diffusion par l'escalier de marches. a) Coupes intégrées parallèlement à la surface et ajustements pour différentes directions du faisceau incident décalées d'un angle ω par rapport à la direction moyenne du bord de marche $\Delta\omega$. b) Coupe GISAXS parallèle à la surface et ajustement pour l'azimuth $\Delta\omega = 5^\circ$.

faisceau est désorienté de plusieurs degrés par rapport à la direction moyenne des marches (assymétrie du cliché GISAXS). Ce résultat semble indiquer que le formalisme utilisé n'est plus valable. La théorie DWBA étant une théorie des perturbations au premier ordre, il est possible qu'elle s'applique mal au cas d'une surface vicinale. Pour y remédier il faut prendre en compte les effets de diffusion multiple. Deux options sont possibles, soit calculer exactement la diffusion en appliquant la théorie dynamique de la diffusion, soit évaluer la diffusion au second ordre de la théorie des perturbations. Cette dernière approche a déjà été appliquée au calcul de la réflectivité spéculaire ([de Boer,

1994]) en présence d'une rugosité corrélée, mais l'équivalent pour la diffusion hors-spéculaire reste à développer. Les clichés GISAXS ont été simulés sur la figure 3.11 pour différentes orientations du faisceau. L'essentiel de la diffusion

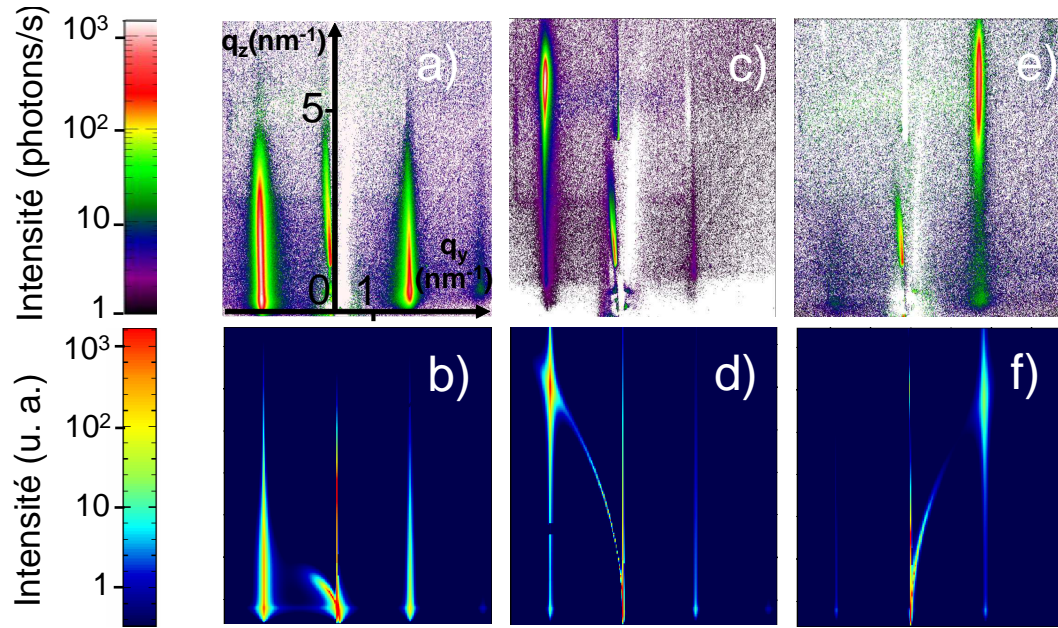


Figure 3.11: Clichés GISAXS expérimentaux (a), (c) et (e)) et simulées (b), (d) et (f)) pour différents azimuts. a) et b), le faisceau est aligné sur l'axe moyen du bord de marches. c) et d) à $\omega = +5^\circ$. e) et f) à $\omega = -5^\circ$. L'accord est qualitativement correct, le principal défaut et la présence d'une diffusion diffuse non observée expérimentalement qui part de l'origine du réseau réciproque et qui pointe vers les tiges de diffusion par les marches.

est reproduite toutefois une diffusion près de l'origine est simulée alors qu'elle n'est pas observée expérimentalement. Les paramètres les plus sensibles à la forme des tiges de marches sont la distance moyenne entre marches ainsi que la largeur de la distribution.

Les tiges de diffusion par les crans

Les tiges de diffusion par les crans sont elles aussi expérimentalement asymétriques pour la même raison que précédemment, *i.e.* l'absence de symétrie miroir à cause de la désorientation angulaire du bord de marche moyen et la forme asymétrique du cran. Leur intensité est environ un ordre de grandeur inférieur à celles des marches. La largeur des tiges est extrêmement faible indiquant un ordre de crans à longue distance (200 nm) ce qui confirme qu'ils sont piégés par la reconstruction (figure 3.12). Les tiges de diffusion sont

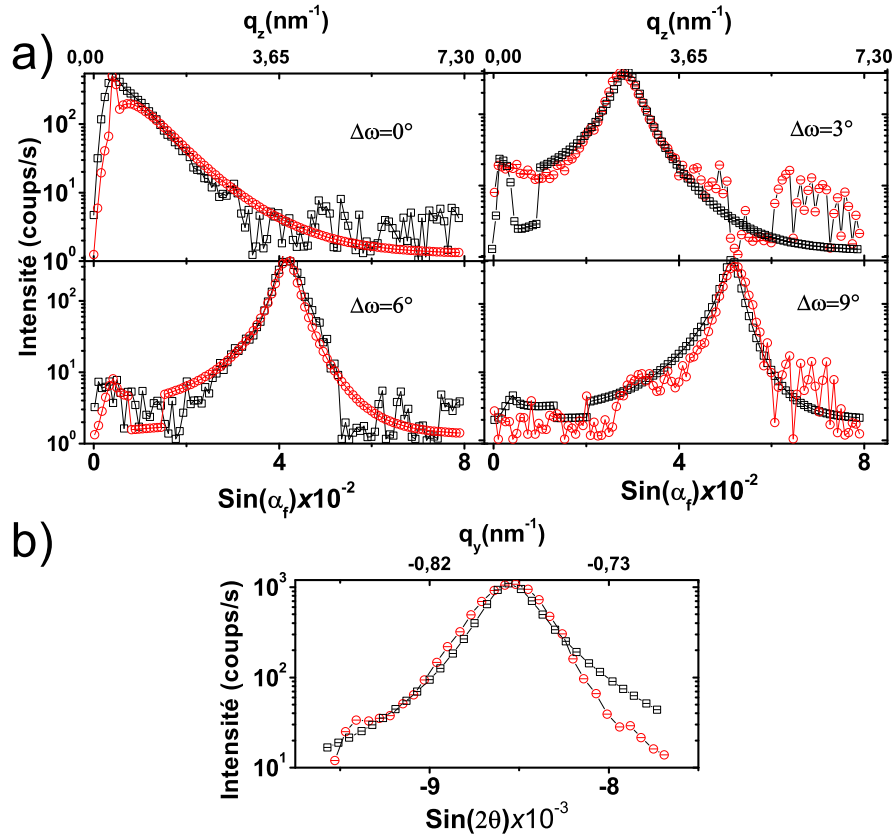


Figure 3.12: Ajustements (\square) et coupes expérimentales (\circ) des tiges de diffusion par les crans. Légende identique au cas des tiges de diffusion par les marches. Pour la coupe parallèle l'angle de désorientation du faisceau par rapport à la direction moyenne des crans est de $\Delta\omega = 9^\circ$.

dans l'ensemble bien reproduites par la simulation (figures 3.12 et 3.13). Les

paramètres les plus sensibles à la forme de ces tiges sont la distance moyenne entre crans le long du bord de marche ainsi que la largeur de la distribution associée. En outre des paramètres tels que la distribution de tailles des crans et le degré d'ordre perpendiculairement au bord de marche sont caractérisés.

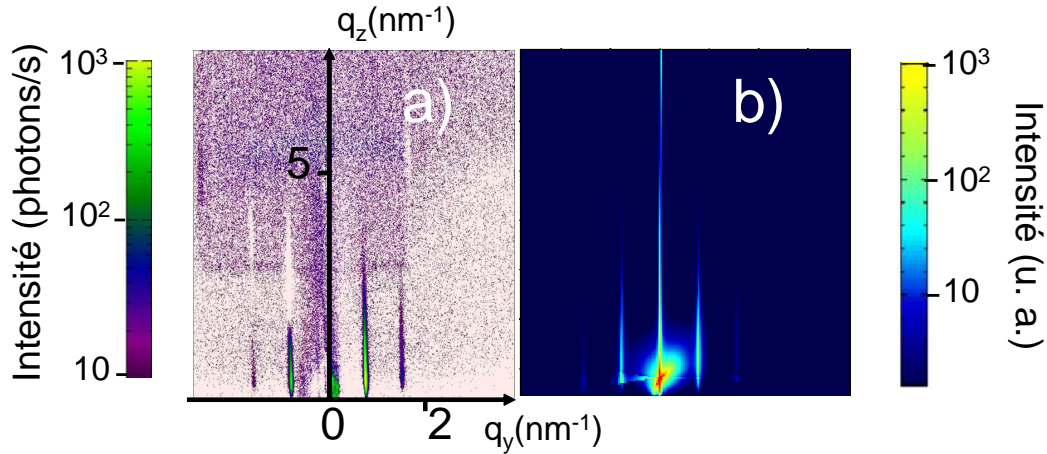


Figure 3.13: Cliché GISAXS expérimental a) et simulation correspondante b) dans l'azimuth des tiges de diffusion par les crans.

Les tiges de diffusion par les ordres croisés

L'intensité diffusée par les ordres croisés n'a pas été ajustée car le système était déjà suffisamment contraint par les ajustements des coupes précédentes et n'apportait pas plus d'information. Elle a été simulée directement à partir des paramètres déduits des coupes précédentes (figures 3.14 et 3.15). Le bon accord avec les données confirme la qualité de l'analyse et permet d'être confiant sur les paramètres morphologiques obtenus.

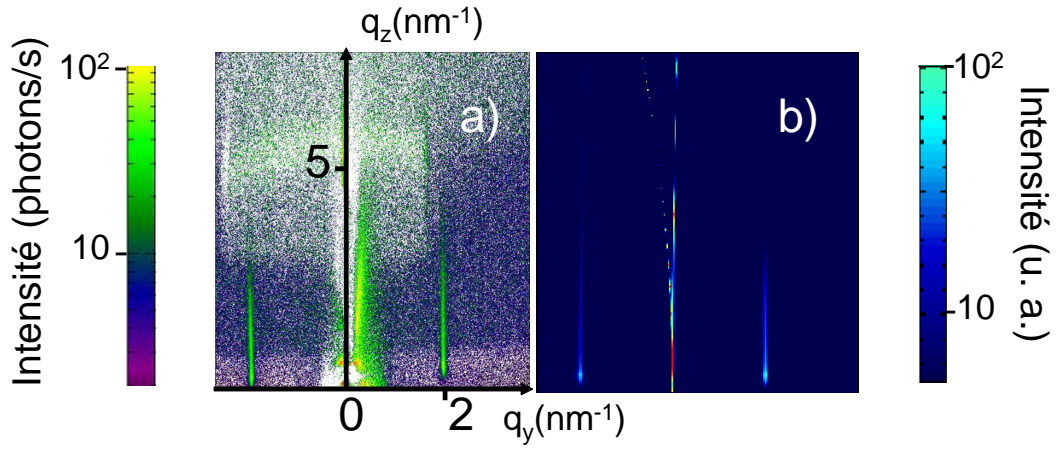


Figure 3.14: Cliché GISAXS expérimental a) et simulation correspondante b) dans l'azimuth des tiges des ordres croisés.

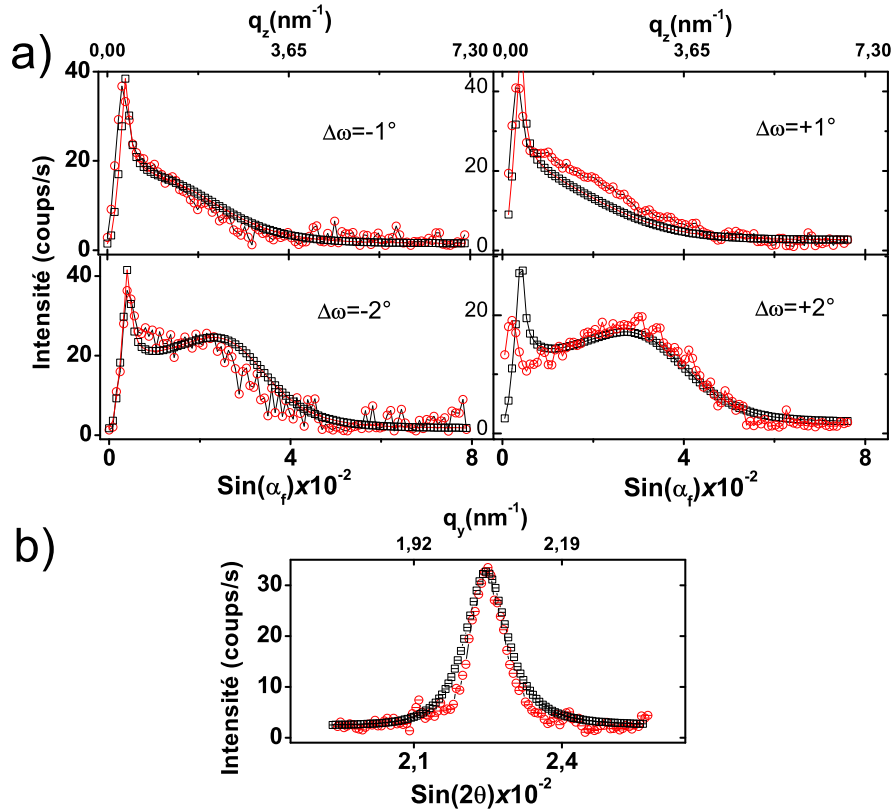


Figure 3.15: Simulations (\square) et coupes expérimentales (\circ) des tiges des ordres croisés (marche-cran). Légende identique au cas des tiges de diffusion par les marches. Pour la coupe parallèle l'angle de désorientation du faisceau par rapport à la direction moyenne est de $\Delta\omega = 2^\circ$.

3.4.4 Analyse des paramètres et comparaison des résultats de STM et de GISAXS

Taille des crans			Position des crans					
			Marche P_M		Terrasse P_T		Cran P_C	
Largeur (nm)	Distribution (nm)	Hauteur (nm)	M (nm)	σ_M (nm)	T (nm)	σ_T (nm)	C (nm)	σ_C (nm)
0,7	0,35	0,235	8,04	0,62	3,42	0,23	0	0,3

Tableau 3.1: Paramètres topographiques de la surface d'Au(677) crantée après ajustement des paramètres. La hauteur des marches a été fixée à 0,235 nm.

La désorientation angulaire du bord de marche moyen est précisément de $4,95^\circ$. Elle est inférieure à celle déduite des images STM ($\sim 6^\circ$) pour deux raisons essentielles : tout d'abord les longueurs mesurées par STM nécessitent un étalonnage délicat (ex : la maille de surface du graphite), et les dérives thermiques du STM rendent toujours difficile l'interprétation quantitative des mesures. Ensuite, l'angle de désorientation est défini avec précision sur une échelle macroscopique ce qui rend difficile la mesure par une sonde locale. La largeur moyenne des terrasses, égale à 3,42 nm, est en accord qualitatif avec celle déduite du STM. La largeur de la distribution obtenue par l'analyse GISAXS est environ deux fois plus étroite que celle déduite des images STM. Cet écart provient essentiellement de la définition de la largeur de terrasse qui est différente dans les deux cas. En effet, la largeur de la distribution de distance entre marches déduite des images STM englobe les fluctuations de distance inter-marches (rectilignes), les fluctuations engendrées par les variations de positions des crans ainsi que celles provenant de leurs tailles. L'analyse GISAXS permet de séparer chacun des termes, ce qui réduit considérablement la largeur de la distribution.

Les paramètres spécifiques que nous pouvons déduire de l'analyse sont les suivants : les crans ont une taille moyenne de $3 \pm 1,5$ crans monoatomiques accolés. Ils sont bien ordonnés : perpendiculairement au bord de marche, ils sont positionnés à une distance de 3,42 nm (largeur moyenne des terrasses),

cette distance étant définie à une position atomique près soit 0,23 nm. Les fluctuations de cette position le long du bord de marche sont aussi très faibles (0,3 nm). Ce résultat est une illustration de la qualité de l'ordre de la reconstruction sur la surface qui contrôle la position des crans. Dans la direction parallèle au bord de marche, ils suivent la périodicité de la reconstruction, soit 8,04 nm, avec un écart type égal à 0,62 nm. La période des crans (de la reconstruction) est plus grande que celle mesurée sur la surface d'Au(788) par diffraction de surface (7,2 nm [Repain, 2001]). Elle est à rapprocher de la mesure expérimentale [Repain, 2001] réalisée sur une surface vicinale d'or ayant un angle de coupe quasiment identique ($4,0^\circ$ au lieu de $4,1^\circ$) donnant une période de 7,9 nm. La période de la reconstruction semble donc être une fonction croissante de l'angle de coupe (6,3 nm Au(111); 7,2 nm Au(788); 8,0 nm Au(677)). Ceci est sans doute lié au fait que les marches et dans une moindre mesure les crans offrent un moyen supplémentaire à la surface d'or pour relaxer, ce qui permet aux lignes de discommensuration d'être moins fréquentes.

3.5 La croissance de cobalt sur Au(788) - Etude STM

Nous n'avons pas pu étudier la croissance de cobalt sur la surface vicinale crantée par STM. Cependant la morphologie de la surface nue laisse penser que la croissance présente les mêmes caractéristiques que sur une surface d'Au(788). Nous confirmerons ce point de vue lors de l'analyse de la croissance par GISAXS. La croissance de Co/Au(788) nominale a été étudiée par STM [Repain et al., 2002b], nous en présentons les principaux résultats. Les agrégats de cobalt nucléent au voisinage des doubles lignes de discommensuration près du bord de marche descendant (~ 3 plans atomiques du bord). Ils croissent de façon anisotrope [Witkowski et al., 2004], s'allongeant parallèlement au bord des marches puis coalescent le long des bords de marche ainsi que perpendiculairement aux marches. Enfin à mesure que

la croissance se poursuit, une structuration de période égale à celle de la reconstruction semble persister et même se développer perpendiculairement au bord de marche (figure 3.16).

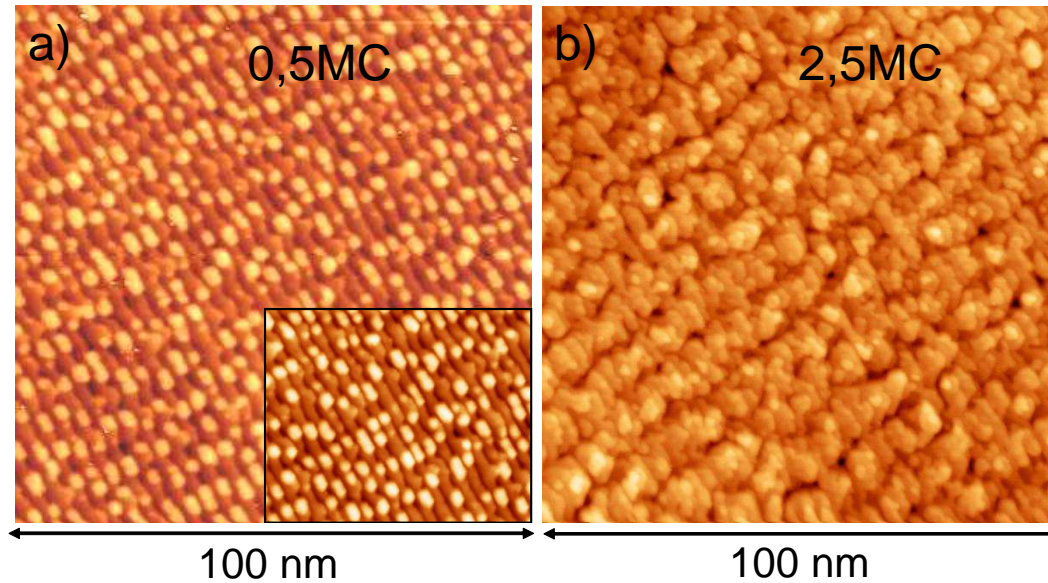


Figure 3.16: Images topographiques de STM réalisées au GPS dans le groupe de Sylvie Rousset. a) Dépôt de 0,5 monocouche de cobalt, les agrégats sont allongés parallèlement aux bords de marche (encart). b) Dépôt de 2,5 monocouches de cobalt, le film a depuis longtemps coalescé. Toutefois une périodicité persiste dans la direction de la reconstruction tandis que celle des marches semble avoir disparue.

3.6 La croissance de plots de cobalt sur Au(677) crantée - Etude GISAXS

L'objectif de l'étude par GISAXS du dépôt de cobalt est de déterminer les paramètres morphologiques des agrégats ainsi que leur localisation d'un point de vue statistique. L'évolution de l'intensité du GISAXS en fonction du dépôt donne qualitativement des indications précises sur la croissance. Au début du dépôt, l'intensité diminue sur les tiges de diffusion des marches et augmente sur celles des crans. Seuls des effets d'interférence impliquant

la surface d'or et le dépôt peuvent expliquer ces effets : Les ondes diffusées par les plots de cobalt interfèrent destructivement avec celles diffusées par les marches et constructivement avec celles diffusées par les crans. Pour extraire des informations sur la morphologie du dépôt de cobalt, il faut donc pouvoir interpréter ces effets d'interférence ce qui nécessite de décrire statistiquement la topographie de la surface ainsi que le dépôt et calculer le GISAXS correspondant. Cependant, si la modélisation de la surface nue est possible avec les outils théoriques dont nous disposons, la présence supplémentaire d'agrégats de cobalt supportés rend le problème beaucoup plus ardu dans le cas général. Nous sommes obligés de faire quelques approximations. L'idée essentielle est de simplifier le modèle de la surface en considérant un objet élémentaire parfaitement défini, *i.e.* un cran sans distribution de taille (figure 3.7). Dans ce cas, la surface est entièrement décrite par un motif élémentaire et une périodicité dans deux directions. Le principe de la modélisation consiste ensuite à complexifier le motif en ajoutant un agrégat de cobalt de forme et de taille données. L'expression de l'intensité est la suivante :

$$\begin{aligned}
I(q_x, q_z) &= \left| \frac{-4i}{q_x q_y q_z} \sin(q_z h/2) \sin(q_x k/2) + F_{Co} e^{i(q_x V - q_y U)} \right|^2 \times \\
&\times \operatorname{Re} \left\{ \frac{(1 + e^{iq_x k} P_M(q_y))}{(1 - e^{iq_x k} P_M(q_y))} \right\} \times \\
&\times \operatorname{Re} \left\{ \frac{(1 + e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y))}{1 - e^{iq_z h} P_T(q_x) P_C(q_y)} \right\} \quad (3.14)
\end{aligned}$$

où F_{Co} est le facteur de forme des agrégats de cobalt et U et V leurs positions relatives par rapport aux crans (figure 3.17). U et V sont par définition, la distance entre le "centre" du cran et le centre du plot respectivement selon les axes (Oy) et (Ox). Une hypothèse sous-jacente importante est que les agrégats de cobalt doivent suivre rigoureusement la régularité des réseaux de crans et de marches. Cette hypothèse, au vue des images de STM (figure 3.16), est acceptable dans le cas des marches (au moins au début de la croissance) mais l'est beaucoup moins dans le cas des crans (reconstruction). Il est en effet clair que les agrégats de cobalt sont beaucoup moins bien ordonnés

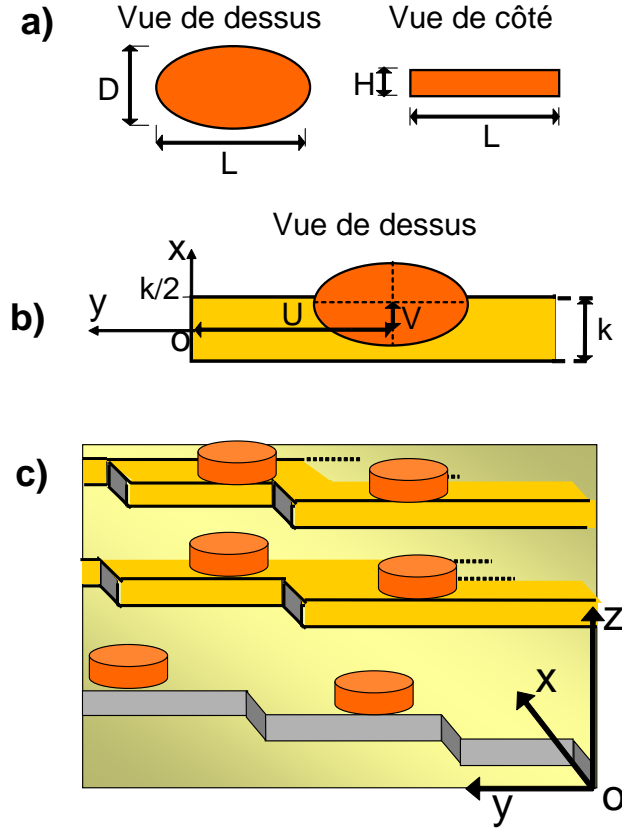


Figure 3.17: a) Les plots de cobalt sont modélisés par un cylindre à base elliptique dans le plan pour tenir compte de l'anisotropie de forme. La hauteur est fixe. b) L'objet élémentaire est constitué d'un parallélépipède semi-infini d'or et d'un plot de cobalt dont la position peut-être ajustée. c) L'ordre est décrit par un modèle de paracristal dans deux directions, parallèle au bord de marche moyen et perpendiculaire aux marches.

que ne le sont les crans. Nous appliquerons donc cette analyse uniquement sur les tiges de marches. Les agrégats de cobalt sont modélisés dans le plan par un cylindre à base elliptique et une hauteur fixe (bicouche) (figure 3.17). Le facteur de forme des plots de cobalt est :

$$F_{Co}(q_x, q_y, q_z) = 2\pi DLH \frac{J_1(\sqrt{(q_x D/2)^2 + (q_y L/2)^2})}{\sqrt{(q_x D/2)^2 + (q_y L/2)^2}} \frac{\sin(q_z H/2)}{q_z H/2} \quad (3.15)$$

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre un.

Les ajustements montrent que l'on peut obtenir un bon accord avec les données expérimentales (figure 3.18) ce qui permet d'estimer les paramètres

morphologiques des agrégats ainsi que leurs positions par rapport aux crans (tableau 3.2). Les résultats sont en accord avec les données de STM. Ils

Tableau 3.2: Paramètres morphologiques des plots de cobalt déduits de l'ajustement des coupes expérimentales de GISAXS. H et U ont été fixés respectivement à 0,4 nm (deux monocouches) et 4,02 nm i.e. exactement entre les crans.)

Dépôt (MC)	D (nm)	L (nm)	H (nm)	U (nm)	V (nm)
0,2	1,2	1,2	0,4	4,02	0,25
0,4	1,4	2	0,4	4,02	0,35
0,6	1,6	2,7	0,4	4,02	0,4
0,8	1,7	3,3	0,4	4,02	0,45

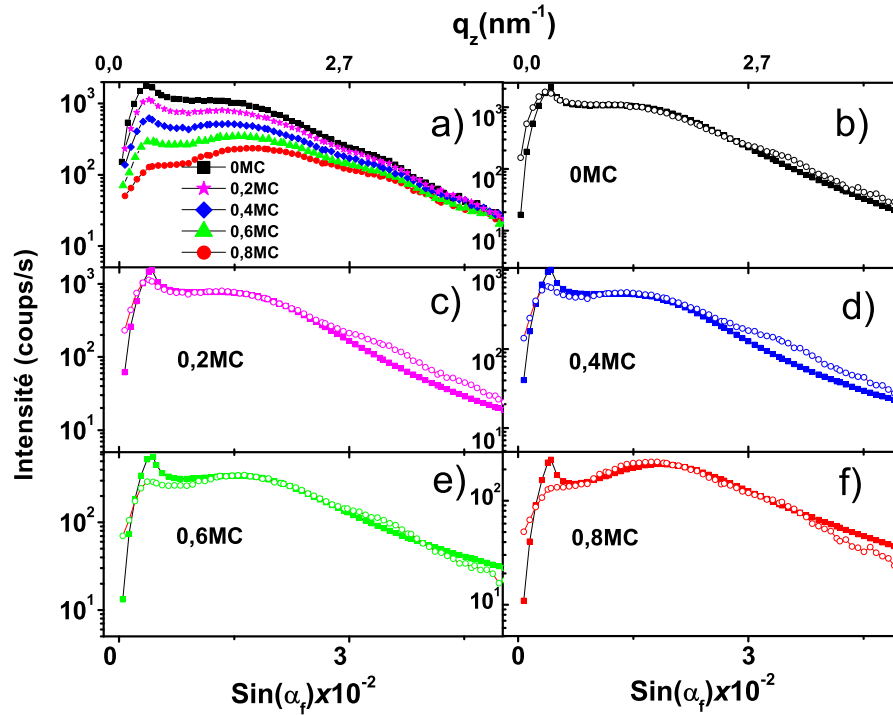


Figure 3.18: Données expérimentales et ajustements des tiges de diffusion par les marches au cours de la croissance des plots de cobalt en fonction de $\sin(\alpha_f)$ pour un faisceau aligné parallèlement au bord de marche moyen. a) Evolution durant le dépôt de cobalt de l'intensité des tiges de diffusion par les marches intégrée dans la direction parallèle à la surface. b) à f) données expérimentales (\circ) et ajustements (\square) à différents montants déposés de cobalt.

montrent notamment que les agrégats de cobalt croissent en bord de marche en entrant à l'intérieur de la terrasse et sont d'autant plus anisotropes que le

montant déposé est élevé. Néanmoins l'estimation du montant total de cobalt déposé à partir des données morphologiques n'est pas en accord (inférieur d'un facteur ~ 2) avec le montant attendu par la calibration de la vitesse de dépôt (balance à quartz). Cet écart, s'il est confirmé, provient probablement du fait qu'une partie du cobalt est enterrée sous la surface (ou dans le bord de marche), et ne participe pas à la diffusion sur les tiges de marches, n'étant pas ordonné.

3.7 Conclusion

Pour être en mesure de caractériser quantitativement la croissance auto-organisée d'agrégats de cobalt sur la surface d'Au(677), une description préalable de la surface est nécessaire à cause des effets d'interférence entre la topographie de la surface et le dépôt. Un modèle de la surface a été développé dans ce cadre. Comme la surface que nous avons étudiée a des bords de marche crantés, elle ne peut pas être modélisée par une surface vicinale simple d'où la nécessité de développer un modèle bidimensionnel. Les mesures expérimentales de GISAXS puis les ajustements quantitatifs des tiges de diffusion nous ont permis d'obtenir ses caractéristiques (marches, crans, ordre...). Elles sont en accord avec celles déduites des images de STM. Il apparaît notamment que les crans sont ordonnés à grande distance car piégés par les doubles lignes de discommensuration de la reconstruction. Cependant quelques défauts de la modélisation persistent : la position du Yoneda n'est pas bien reproduite et la forme des tiges de diffusion n'est pas toujours parfaite. En outre une diffusion diffuse localisée près de l'origine du réseau réciproque est simulée mais pas observée expérimentalement. Sur ce dernier point la prise en compte des corrélations au $n^{\text{ième}}$ voisin entre les marches permettrait de réduire cette diffusion en réduisant les fluctuations de densité électronique induites par le modèle de désordre cumulatif au premier voisin. En ce qui concerne la croissance des plots de cobalt, les effets d'interférence sont bien mis en évidence et permettent de localiser les plots ainsi

que d'évaluer leurs tailles. L'analyse des données concernant la croissance à basse température (130 K) et pour des montants déposés supérieurs reste à faire.

CHAPITRE 4

Croissance auto-organisée de plots de cobalt sur un réseau de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface $\text{Ag}(001)/\text{MgO}(001)$

4.1 Introduction

Diverses structurations de surface peuvent induire la croissance auto-organisée de nano-objets : Les relaxations de surface [*Tersoff et al., 1993*], les marches [*Mo et al., 1994*], les facettes [*Teichert et al., 1999*] ou encore les dislocations de surface [*Brune et al., 1998a; Hwang et al., 1997; Springholz et al., 2002; Voigtländer et al., 1991; Chambliss et al., 1991*]. La croissance auto-organisée sur un réseau de dislocations s'appuie sur deux principes. (i) Les réseaux de dislocations sont bien réguliers. En effet la densité de dislocations est fixée par le gain énergétique issu de la relaxation plastique et le coût de leur création et interaction. Comme cette dernière

est répulsive et à longue portée une distance inter-dislocation est privilégiée. (ii) La déformation induite par les dislocations module le potentiel de surface [Brune, 1998b] et privilégie une nucléation en des sites spécifiques. Les réseaux de dislocations ont été utilisés avec succès dans différents systèmes tels que ceux de plots de cobalt, de nickel ou de fer ainsi que des colonnes de cobalt sur la surface d'Au(111) [Chambliss et al., 1991; Voigtländer et al., 1991]. La croissance auto-organisée a aussi été réussie dans le cas de plots de fer sur un réseau de dislocations d'une bicouche de cuivre sur Pt(111) ou d'argent sur Pt(111) préalablement couvert par de l'argent [Brune et al., 1998a]. Ces procédés sont cependant contraints à utiliser des monocristaux d'Au(111) et de Pt(111) extrêmement coûteux et à réaliser des plots de seulement quelques plans atomiques de hauteur [Voigtländer et al., 1991].

Une méthode originale permettant de réaliser un réseau ordonné de plots est proposée en s'appuyant sur une nanostructuration périodique de surface induite par un réseau de dislocations enterré [Bourret, 1999]. Nous démontrons cela expérimentalement pour la première fois, pour la croissance de plots de cobalt sur un film mince d'argent. Ce couple a été choisi car la croissance de cobalt sur argent est tridimensionnelle et ils ne forment pas d'alliage à température ambiante [Degroote et al., 2000]. Pour moduler le potentiel de surface le film d'argent est épitaxié cube sur cube sur un substrat de MgO(001). La différence de paramètre de maille de 3% entre les deux cristaux se traduit par un réseau de dislocations dit de désaccord paramétrique de période ~ 10 nm [Renaud, 1998]. Pour réussir la croissance auto-organisée de nanostructures, l'épaisseur du film doit être inférieure à la période du réseau à cause de l'atténuation exponentielle du champ de déformation depuis l'interface [Bourret, 1999]. Cependant plus le film est mince moins il a d'énergie élastique emmagasinée et la qualité du réseau de dislocations se détériore. L'épaisseur du film doit donc être intermédiaire entre la période du réseau de dislocations et l'épaisseur critique pour la relaxation plastique [Rockett et al., 1991].

La microscopie à effet tunnel est une technique de choix pour étudier

les phénomènes d'auto-organisation, mais dans le cas présent elle est inadaptée dans la mesure où l'information essentielle n'est pas localisée en surface. En outre, décrire la croissance auto-organisée nécessite de donner des informations statistiques à une échelle macroscopique et de caractériser le degré d'ordre. Les techniques de rayons X grâce à leur sensibilité à l'ordre et leur faculté de sonder l'échantillon dans sa profondeur sont tout à fait indiquées. Plus particulièrement, nous avons utilisé la technique de GISAXS [Renaud, 2003] pour sonder à l'échelle nanométrique la croissance des agrégats. En outre, comme les dislocations localisées à l'interface Ag/MgO(001) induisent une variation de densité électronique due aux effets de dilatation du réseau [Guinier, 1963; Seeger, 1959], la technique de GISAXS y est sensible et nous permet de remonter qualitativement au profil du champ de dilatation dans le film mince d'argent et dans le substrat de MgO(001).

4.2 Expériences

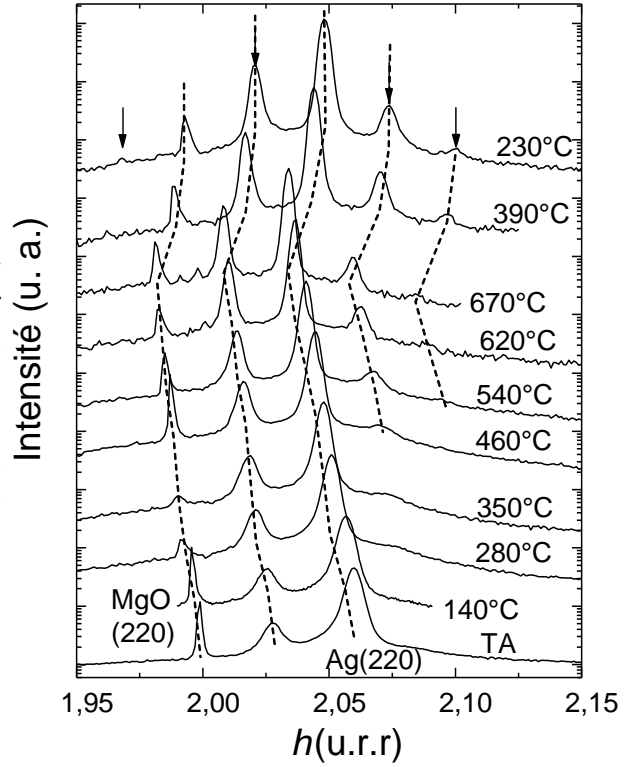
Les expériences ont été menées à l'ESRF, sur l'instrument SUV de la ligne CRG française BM32. La longueur d'onde est fixée à 0,06888 nm (18 keV) et la caméra CCD est positionnée à 1,7 m derrière l'échantillon. Le cristal de MgO(001) est préparé en suivant une procédure développée au sein du groupe permettant d'obtenir une bonne qualité cristalline de surface et de grandes terrasses [Robach et al., 1998]. L'argent et le cobalt sont déposés sous ultra-vide (5.10^{-11} torr) respectivement, grâce à une cellule de Knudsen et grâce à une source à bombardement électronique. La réalisation d'un film mince d'argent sur MgO(001) nécessite plusieurs étapes car le mode de croissance à température ambiante est du type Volmer Weber (3D).

1— Dépôt d'un film épais, continu, d'épaisseur ~ 100 nm. Cette étape se fait sans l'aide du rayonnement synchrotron dans une chambre de préparation annexe.

2— Le film est ensuite recuit à une température de 900 K pour améliorer sa qualité cristalline (mosaïcité $0,05^\circ$) et ordonner le réseau de dislocations

comme le montrent les nombreux pics satellites autour des pics de Bragg (220) de l'argent et du MgO (figure 4.1).

Figure 4.1: Balayage radial dans la direction $(h\hbar\epsilon)$ du réseau réciproque du $\text{MgO}(001)$ pour un film épais (~ 100 nm) d'argent sur $\text{MgO}(001)$ ($\epsilon = 0,16$). Au cours du recuit les pics satellites (\downarrow) sont plus intenses et étroits ce qui est caractéristique de la mise en ordre du réseau de dislocations de désaccord paramétrique à l'interface entre les deux cristaux.



3— Le film d'argent est finalement aminci par bombardement ionique (1 keV, 10 μA) à une température de 570 K. Cette dernière étape se fait en condition de réflectivité X pour suivre l'évolution de l'épaisseur au cours de l'abrasion. En outre, la mesure de la largeur de la réflexion (110) de l'argent (figure 4.2a), permet de contrôler la largeur des terrasses (~ 100 nm). Ce dernier point est crucial car la taille des terrasses doit être largement supérieure à la période du réseau de dislocations pour éviter toute nucléation sur les marches de la surface d'argent. Une fenêtre de température autour de 570 K (± 50 K) durant l'abrasion permet de conserver une surface plane de bonne qualité cristalline (figure 4.2b). En dehors de cette gamme, la surface devient rugueuse. Nous avons observé à 470 K une abrasion couche par couche permettant de calibrer la vitesse d'abrasion avec précision. Le film réalisé, d'épaisseur 5 nm, est atomiquement plan sur une distance moyenne de ~ 70

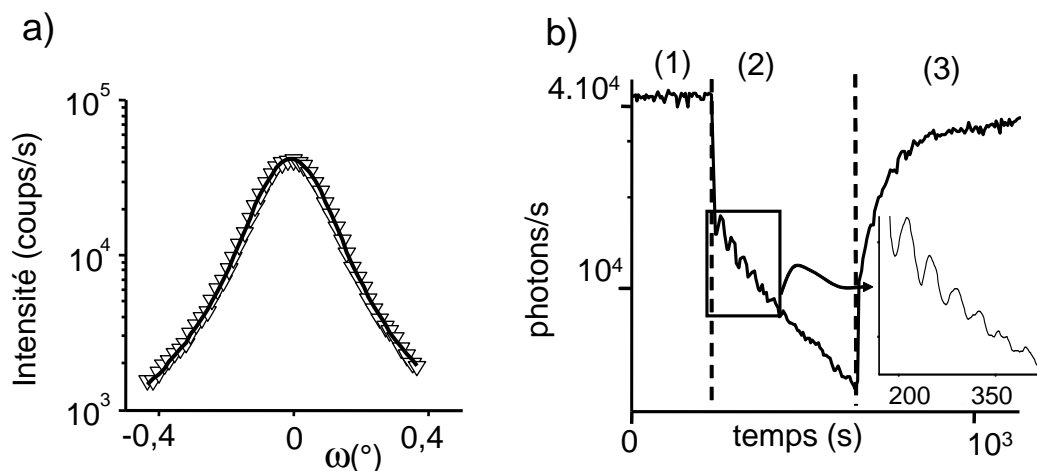


Figure 4.2: (a) Balayage azimuthal autour du pic de l'argent (110) (∇) et ajustement par une fonction pseudovoigt (ligne continue). La largeur du pic ($0,17^{\circ}$) permet d'estimer la taille des terrasses (~ 100 nm) connaissant la mosaïcité. (b) Intensité du pic de Bragg de l'argent (110) en fonction du temps (échelle logarithmique). (1) Avant bombardement ionique (BI), à 470 K l'intensité est constante. (2) Durant le BI à 470 K, l'intensité décroît. Des oscillations d'intensité (encart) caractéristiques d'une abrasion couche par couche permettant d'évaluer la vitesse d'abrasion. (3) A 570 K, durant BI, l'intensité augmente jusqu'à une valeur stable maximale.

nm.

Le dépôt de cobalt est ensuite effectué à bas flux ($4 \cdot 10^{-3}$ nm/mn) et à température ambiante respectivement pour augmenter la longueur de diffusion des adatoms de cobalt, et pour diminuer leur énergie thermique en comparaison du puits de potentiel du site de nucléation [Brune, 1998b]. Aucune mise en ordre des agrégats de cobalt n'a été observée à plus hautes températures ou flux.

4.3 Le réseau de dislocations de désaccord paramétrique Ag/MgO(001)

4.3.1 Analyse qualitative des clichés GISAXS

Les figures 4.3a et b montrent deux images GISAXS mesurées sur un film mince d'Ag/MgO(001) avec un faisceau incident respectivement parallèle aux axes cristallographiques $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ du MgO(001). Des tiges de diffusion étroites dans la direction q_{\parallel} révèlent une nanostructuration périodique dans le plan tandis que la diffusion étendue perpendiculairement à la surface q_z est une signature de son extension verticale. La grande taille des terrasses déduite des mesures de GIXD en condition d'anti-Bragg démontre que le signal de GISAXS ne provient pas de la surface, mais plutôt d'une structure enterrée. La position des tiges donne une période L égale à 10,95 nm. La symétrie quatre, l'orientation ainsi que le paramètre de maille du super-réseau sont en accord avec les caractéristiques d'un réseau carré de dislocations orientées selon les directions $\langle 110 \rangle$ et de vecteurs de Burger $\vec{b} = \frac{1}{2}[110]$ [Renaud, 1998]. Les atomes d'argent sont donc en coïncidence avec ceux de magnésium (ou d'oxygène) tous les $\Lambda = 37$ atomes. La position des pics de Bragg de l'argent montre que 90% de la contrainte interfaciale est relaxée plastiquement prouvant la grande stabilité structurale du film à ces épaisseurs. Les 10% restant sont relaxés par un champ de déformation homogène. L'élargissement linéaire des tiges du super-réseau en fonction de q_{\parallel} s'interprète par un désordre cumulatif de la position des lignes de dislocations. La distance caractéristique sur laquelle la déviation standard de la position relative d'une dislocation par rapport à une dislocation origine est égale à la période du super-réseau s'évalue dans le cadre du modèle du paracristal 1D [Hosemann & Bagchi, 1962] par : $L \times (q_{\parallel}/\Delta q_{\parallel}) = 170$ nm.

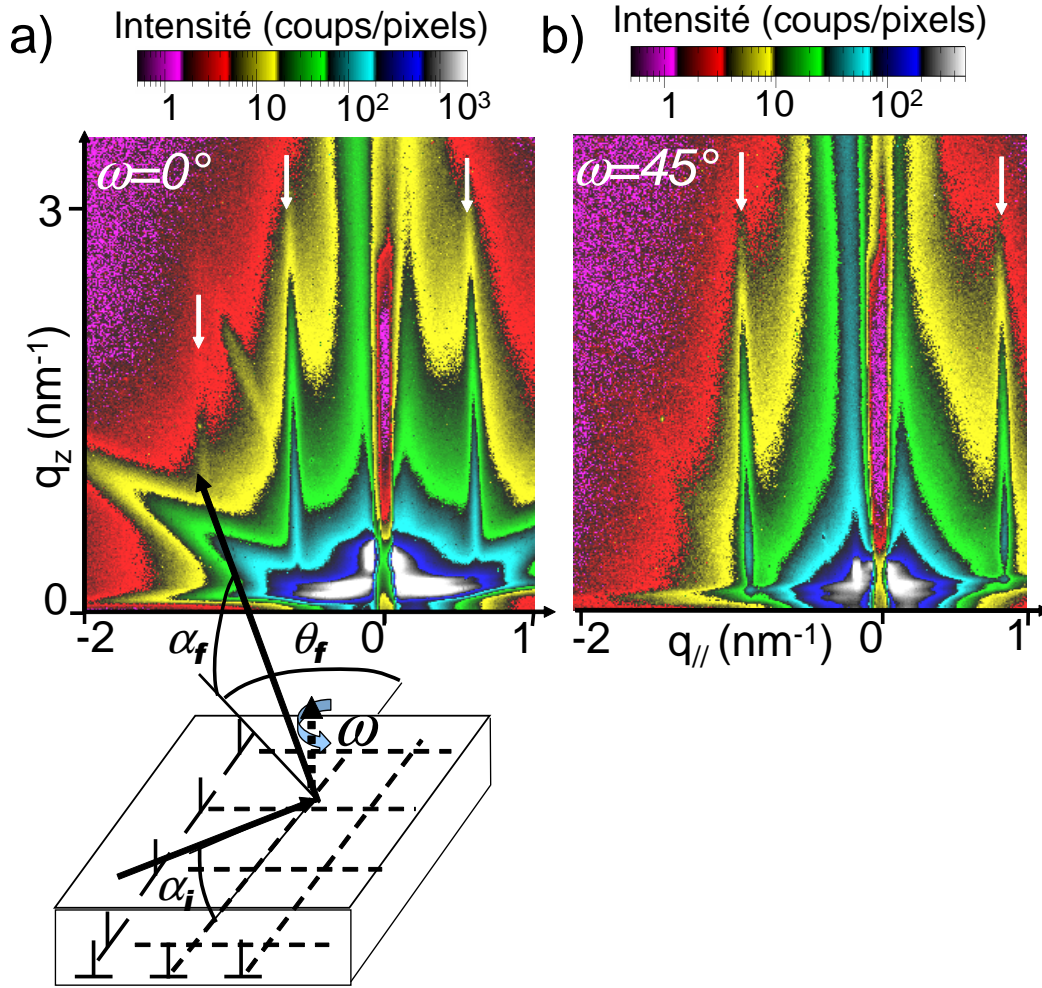


Figure 4.3: (a) Géométrie de diffusion et cliché expérimental pour un faisceau incident dans la direction $\langle 110 \rangle$ de $\text{MgO}(001)$, i.e. à $\omega = 0^\circ$. L'échelle d'intensité est logarithmique. La coordonnée $q_{||}$ (resp. q_z) va de -1 à 2nm^{-1} (respectivement 0 à $3,26\text{nm}^{-1}$). Des flèches indiquent la position des tiges de diffusion du réseau de dislocations (1^{er} et 2nd ordres). La présence de facettes d'argent est révélée par une tige de diffusion inclinée à 54° par rapport à la normale. (b) identique à (a) avec le faisceau incident parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ du $\text{MgO}(001)$, i.e. à $\omega = 45^\circ$.

4.3.2 Nanocristallographie du réseau de dislocations

Nous avons fait une étude cristallographique à l'échelle nanométrique des tiges de diffusion mesurées en GISAXS. Du fait de la périodicité du réseau, les mesures de GISAXS donnent les composantes de Fourier (module au carré) du champ de dilatation dans le plan de la surface. Nous avons mesuré les

deux premiers ordres, *i.e.* les tiges ($\frac{1}{\Lambda}\frac{1}{\Lambda}L$) et ($\frac{2}{\Lambda}0L$). Pour ajuster l'intensité des tiges, le champ de dilatation est modélisé. La théorie linéaire et isotrope de l'élasticité¹ appliquée à un réseau parfait de dislocations prédit une atténuation exponentielle du champ de dilatation depuis l'interface, à la fois dans le film mince (θ_f) et dans le substrat (θ_s) [Bonnet *et al.*, 1992].

$$\theta_f = \gamma_f \times \exp(-z/\lambda) \quad \text{et} \quad \theta_s = \gamma_s \times \exp(z/\lambda) \quad (4.1)$$

où $z = 0$ à l'interface et λ est la longueur d'atténuation du champ de dilatation. Les constantes élastiques de chacun des matériaux sont prises en compte à travers γ_f et γ_s , fixés dans le cadre du modèle. En toute rigueur, il faudrait aussi ajouter le champ de dilatation "réfléchi" par la surface. Celui-ci décroît exponentiellement depuis la surface vers l'intérieur du film. Il a été négligé car théoriquement son amplitude est très inférieure aux autres composantes dans le cas d'un film de 5 nm d'épaisseur.

Rigoureusement le calcul du GISAXS par le réseau de dislocations doit tenir compte des effets de diffusion multiple par le substrat car les mesures sont effectuées en conditions d'incidence et d'émergence rasantes. En première analyse, la théorie DWBA (méthode perturbative) permet de décrire les principaux effets observés. Pour la mettre en œuvre, la première étape consiste à définir un système physique plus simple dans l'objectif de calculer exactement l'amplitude du champ électromagnétique qui résulte de l'interaction de ce système avec l'onde incidente. Le film sur le substrat sans réseau de dislocations à l'interface est logiquement le système qui convient le mieux. L'intensité diffusée par le réseau de dislocations est ensuite évaluée en appliquant la théorie des perturbations au premier ordre. Cette approche est correcte dans la mesure où les variations de densité électronique occasionnées par les dislocations dans le film mince d'argent et le substrat de MgO(001) sont une petite perturbation ($\leq 10\%$) vis à vis de la densité électronique moyenne. Résolvons donc tout d'abord le problème suivant : Une onde incidente dans le vide arrive sur un film mince qui est lui même sur un substrat. Quelle est l'amplitude de l'onde résultante ?

¹Théorie valable à quelques distances atomiques du coeur de la dislocation

La résolution de ce problème passe par la résolution de l'équation de Helmholtz scalaire dans chacun des milieux :

$$(\Delta + k_0^2 - V_j)\Psi_j(\vec{r}) = 0 \quad (4.2)$$

où $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le module du vecteur d'onde dans le vide et j est un entier caractérisant soit le vide ($j=0$), soit le film ($j=1$) soit le substrat ($j=2$). $V_j(z) = k_0^2(1 - n_j^2(z))$ est le potentiel au sein du milieu d'indice optique $n_j(z)$.

C'est donc un problème classique : L'interaction d'une onde avec une barrière de potentiel unidimensionnelle (figure 4.4). La solution générale de l'équation 4.2 s'écrit dans chacun des trois milieux (vide, film et substrat) :

$$\begin{cases} \Psi^0(\vec{r}) = \left(A_0 e^{ik_z^0 z} + A'_0 e^{-ik_z^0 z} \right) e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}} \\ \Psi^1(\vec{r}) = \left(A_1 e^{ik_z^1 z} + A'_1 e^{-k_z^1 z} \right) e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}} \\ \Psi^2(\vec{r}) = \left(A_2 e^{ik_z^2 z} + A'_2 e^{-k_z^2 z} \right) e^{i\vec{k}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}} \end{cases}$$

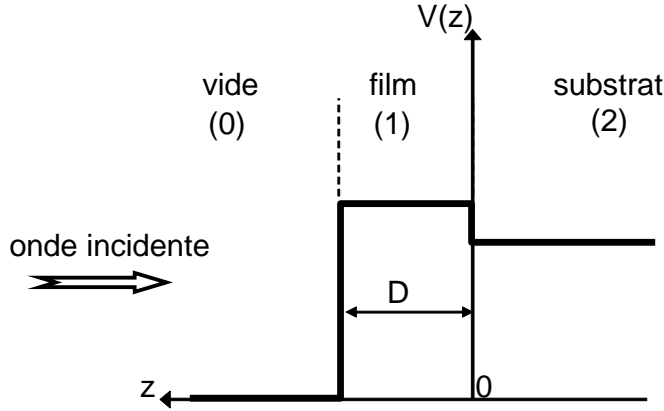


Figure 4.4: Schéma du potentiel rencontré par l'onde incidente

où A_0 , A_1 et A_2 sont les amplitudes des ondes incidentes ou transmises dans les différentes zones et A'_0 , A'_1 et A'_2 sont les amplitudes des ondes réfléchies. Le système d'équations se résout grâce aux conditions de continuité de l'amplitude et de sa dérivée aux interfaces vide-film et film-substrat. Par ailleurs $A'_2 = 0$ car il ne peut y avoir de réflexion de l'onde au delà de l'interface film-substrat.

Les coefficients A_1 , A_2 , A'_0 et A'_1 s'expriment en fonction de A_0 (amplitude de l'onde incidente), des coefficients de Fresnel de réflexion (r_{ij}) et de transmission (t_{ij}) aux interfaces et de l'épaisseur D du film :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{A'_0}{A_0} = \frac{r_{01}e^{-2ik_z^0 D} + r_{12}e^{2i(k_z^1 - k_z^0)D}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2ik_z^1 D}} \\ \frac{A_1}{A_0} = \frac{t_{01}e^{i(k_z^1 - k_z^0)D}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2ik_z^1 D}} \\ \frac{A'_1}{A_0} = \frac{t_{01}r_{12}e^{i(k_z^1 - k_z^0)D}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2ik_z^1 D}} \\ \frac{A_2}{A_0} = \frac{t_{01}t_{12}e^{i(k_z^1 - k_z^0)D}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2ik_z^1 D}} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

avec

$$r_{ij} = \frac{k_z^i - k_z^j}{k_z^j + k_z^i} \quad t_{ij} = \frac{2k_z^i}{k_z^j + k_z^i} \quad (4.4)$$

A ce stade l'amplitude de l'onde dans le film mince et dans le substrat non déformés par le réseau de dislocations est déterminée de façon exacte. La théorie des perturbations au premier ordre permet d'évaluer l'amplitude diffusée par le réseau de dislocations, $F_{RD}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}^0, k_{z,f}^0)$:

$$F_{RD}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}^0, k_{z,f}^0) = \int_{film} \Psi_f^{1*} V_{RD}^f(\vec{r}) \Psi_i^1 d^3\vec{r} + \int_{substrat} \Psi_f^{2*} V_{RD}^s(\vec{r}) \Psi_i^2 d^3\vec{r} \quad (4.5)$$

où $V_{RD}^f(\vec{r})$ et $V_{RD}^s(\vec{r})$ sont respectivement les potentiels du réseau de dislocations dans le film et dans le substrat. Ils résultent du fait que les dislocations induisent un champ de déformations qui localement modifie l'indice optique.

L'amplitude de diffusion du réseau de dislocations est donc la somme cohérente de cinq termes (figure 4.5) dont quatre proviennent du film et un du substrat :

$$\begin{aligned} F_{RD}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}^1, k_{z,f}^1, k_{z,i}^2, k_{z,f}^2) &= A_{1,i}A_{1,f}\mathcal{V}_{RD}^f(\vec{q}_{\parallel}, (-k_{z,f}^1 + k_{z,i}^1)) \\ &+ A'_{1,i}A_{1,f}\mathcal{V}_{RD}^f(\vec{q}_{\parallel}, (-k_{z,f}^1 - k_{z,i}^1)) \\ &+ A_{1,i}A'_{1,f}\mathcal{V}_{RD}^f(\vec{q}_{\parallel}, (k_{z,f}^1 + k_{z,i}^1)) \\ &+ A'_{1,i}A'_{1,f}\mathcal{V}_{RD}^f(\vec{q}_{\parallel}, (k_{z,f}^1 - k_{z,i}^1)) \\ &+ A_{2,i}A_{2,f}\mathcal{V}_{RD}^s(\vec{q}_{\parallel}, (-k_{z,f}^2 + k_{z,i}^2)) \end{aligned} \quad (4.6)$$

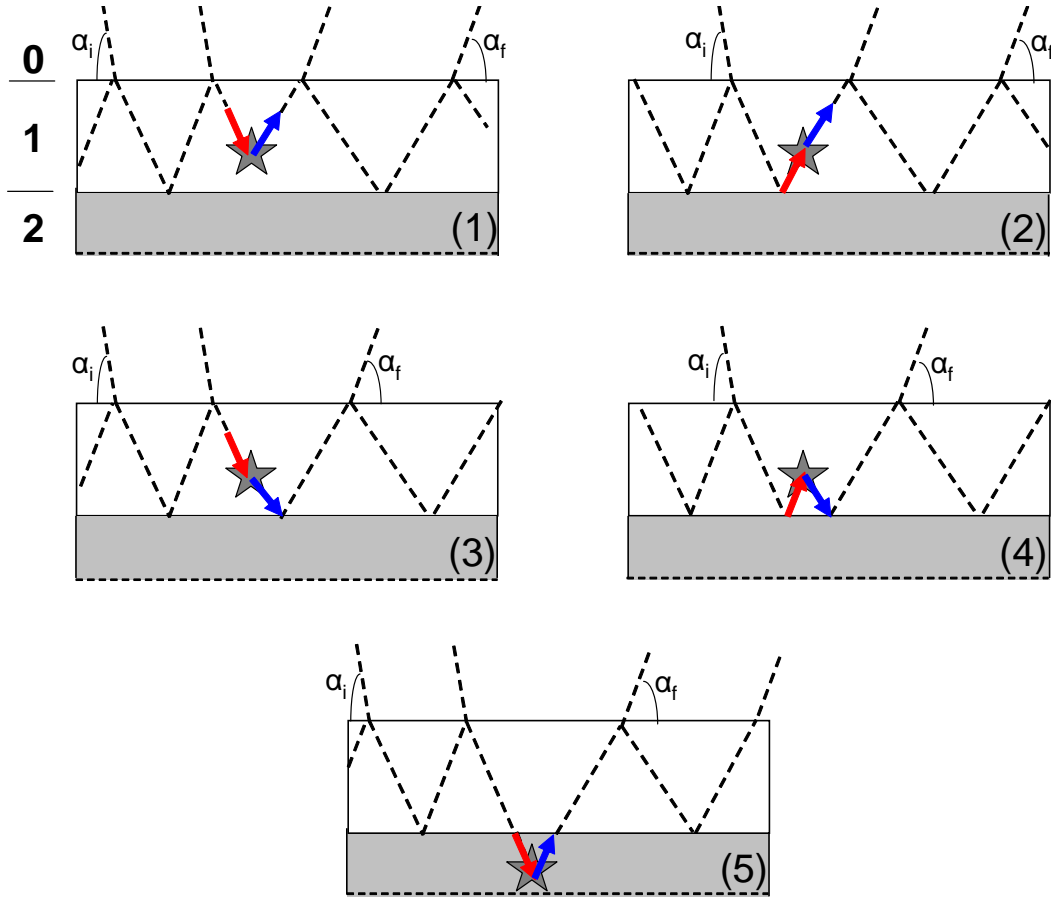
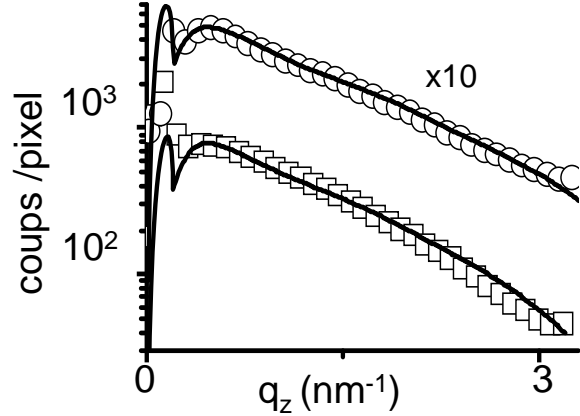


Figure 4.5: Représentation diagrammatique des différents processus de diffusion pris en compte dans le calcul du facteur de diffusion du réseau de dislocations. Ils sont numérotés dans l'ordre où ils apparaissent dans l'équation 4.6.

où $\mathcal{V}_{RD}^{f,s}$ est la transformée de Fourier du champ de dilatation au sein du film (f) et du substrat (s). En combinant les équations 4.1, 4.3 et 4.6, l'intensité diffusée par le réseau de dislocations est connue explicitement. Le seul paramètre ajustable est la profondeur de pénétration λ du champ de dilatation (facteur d'échelle mis à part). Pour le déterminer, l'intensité de chacun des harmoniques $(\frac{1}{\lambda}\frac{1}{\lambda}L)$ et $(\frac{2}{\lambda}0L)$ a été calculée et comparée aux mesures expérimentales. Les meilleurs ajustements (figure 4.6c) ont été obtenus pour $\lambda = 0,95$ nm pour les deux harmoniques. Cette valeur est à comparer

à celles attendues dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire et isotrope : $\lambda_{(\frac{1}{\Lambda}\frac{1}{\Lambda}L)} = 0,57$ nm et $\lambda_{(\frac{2}{\Lambda}0L)} = 0,81$ nm [Bonnet et al., 1992]. Une analyse plus rigoureuse dans le cadre de la théorie anisotrope de l'élasticité permettrait probablement d'interpréter cet écart.

Figure 4.6: Coupes dans la direction q_z des tiges de diffusion du réseau de dislocations. (\square) Données expérimentales de la tige $(\frac{1}{\Lambda}\frac{1}{\Lambda}L)$. (\circ) Données expérimentales de la tige $(\frac{2}{\Lambda}0L)$, multipliées par 10 pour des raisons de clarté. Les ajustements sont les lignes continues.



4.4 La croissance auto-organisée de plots de cobalt sur Ag/MgO(001)

4.4.1 Mise en évidence de la croissance auto-organisée des plots de cobalt

La croissance de cobalt sur la surface d'argent a été étudiée en temps réel avec un faisceau parallèle à la direction $\langle 110 \rangle$. Dès les débuts de la croissance (0,2 monocouche), la soustraction de l'intensité mesurée après et avant dépôt révèle des oscillations le long des tiges de diffusion du réseau de dislocations (figure 4.7). L'amplitude des oscillations augmente avec le dépôt, atteint un maximum pour 0,95 monocouche déposée puis décroît (figure 4.8). Leur période est de 5 nm, en accord avec l'épaisseur du film mince mesurée en réflectivité. Le résultat le plus remarquable est que ces oscillations démontrent que la croissance des plots de cobalt est ordonnée, car un effet d'interférence ne peut se produire que si la phase entre les ondes diffusées

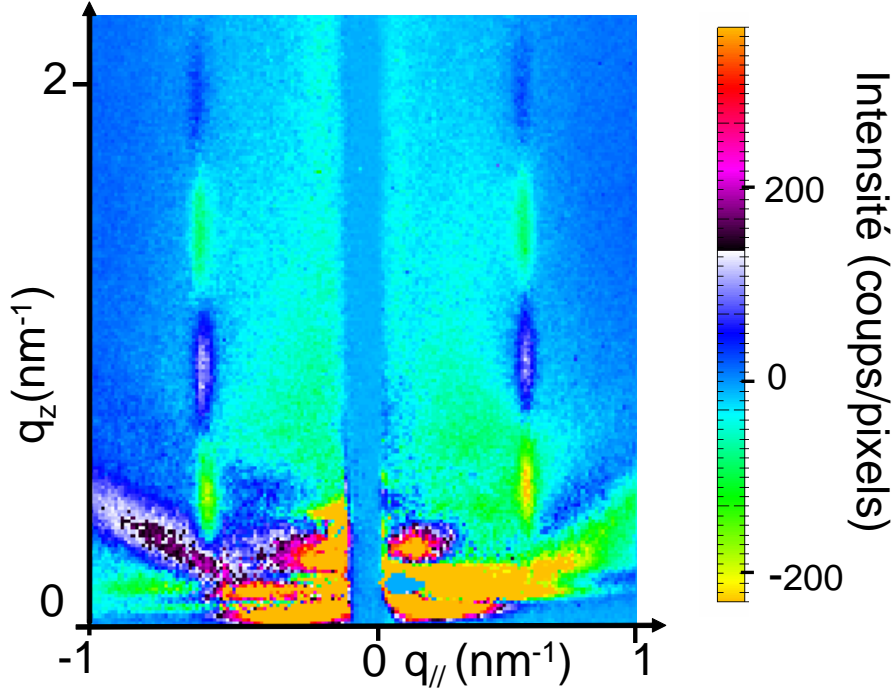


Figure 4.7: Cliché expérimental du terme d'interférence (soustraction de l'intensité diffusée après et avant dépôt) pour un faisceau incident parallèle à la direction $\langle 110 \rangle$ et un dépôt de 0,8 monocouche de cobalt. L'échelle d'intensité est linéaire. La coordonnée q_{\parallel} (resp. q_z) va de -1 à 1 nm^{-1} (resp. 0 à $2,24 \text{ nm}^{-1}$).

par les agrégats de cobalt et celles diffusées par les dislocations est bien définie, *i.e.* si la position des plots de cobalt est corrélée à celle des dislocations. L'intensité diffusée est donc la somme de trois termes : celle diffusée par le réseau de dislocations, celle diffusée par les plots de cobalt et le terme croisé, *i.e.* d'interférence.

$$I = |F_{RD}|^2 + |F_{Co}|^2 + 2F_{RD} \times F_{Co} \cos(\vec{q}_{\parallel} \vec{d}_{\parallel} + q_z d_z) \quad (4.7)$$

où F_{RD} (resp. F_{Co}) est le facteur de forme du réseau de dislocations (resp. des plots de cobalt); \vec{d}_{\parallel} et d_z sont les coordonnées parallèle et perpendiculaire des plots de cobalt par rapport aux points d'intersection des lignes de dislocations. Comme les plots de cobalt sont de petites tailles ($|F_{Co}| \ll |F_{RD}|$), le terme $|F_{Co}|^2$ est négligeable dans l'équation 4.7. Le terme d'interférence qui contient l'information sur la localisation des plots s'obtient simplement en soustrayant les mesures de GISAXS après et avant dépôt. Deux sites de

haute symétrie sont envisageables pour la localisation des plots de cobalt : au dessus des points d'intersection des lignes de dislocations dans le cas où les adatoms de cobalt nucléent sur des zones en compression de la surface d'Ag(001) ou au centre du carré formé par quatre lignes de dislocations si les adatoms de cobalt nucléent sur des zones en expansion. Les autres possibilités donnent plus d'un plot de cobalt par maille élémentaire et sont peu vraisemblables.

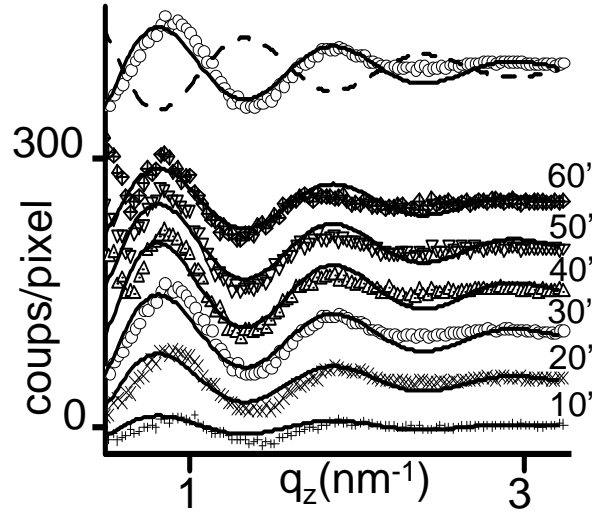


Figure 4.8: Intensité du terme d'interférence en fonction de q_z pour différents montants déposés. Les ajustements ont été obtenus pour des plots localisés à l'aplomb du coeur des dislocations. Une translation verticale proportionnelle au temps est introduite pour des raisons de clarté. Dernière courbe (en haut) pour 0,8 monocouche déposée : En plus du terme d'interférence (\circ) et de l'ajustement (ligne continue), il a été ajouté une simulation pour un plot de cobalt localisé au centre de la maille (ligne pointillée). L'effet d'interférence est en opposition de phase.

4.4.2 Analyse quantitative de la croissance auto-organisée des plots de cobalt

Pour trouver la position des plots de cobalt il est nécessaire de décrire précisément l'effet d'interférence le long de la tige ($\frac{1}{\Lambda} \frac{1}{\Lambda} L$). Le facteur de forme du réseau de dislocations ayant déjà été déterminé il reste à connaître le

facteur de forme des plots de cobalt. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie DWBA en prenant en compte la présence du film mince qui modifie les propriétés de réflexion de la surface. Grâce aux résultats de l'équations 4.3, on obtient que le facteur de forme d'un plot de cobalt est la somme cohérente de quatre termes (figure 4.9) :

$$\begin{aligned}
 F_{Co}(\vec{q}_{\parallel}, k_{z,i}^0, k_{z,f}^0) &= A_{0,i} A_{0,f} \mathcal{V}_{Co}(\vec{q}_{\parallel}, (-k_{z,f}^0 + k_{z,i}^0)) \\
 &+ A'_{0,i} A_{0,f} \mathcal{V}_{Co}(\vec{q}_{\parallel}, (-k_{z,f}^0 - k_{z,i}^0)) \\
 &+ A_{0,i} A'_{0,f} \mathcal{V}_{Co}(\vec{q}_{\parallel}, (k_{z,f}^0 + k_{z,i}^0)) \\
 &+ A'_{0,i} A'_{0,f} \mathcal{V}_{Co}(\vec{q}_{\parallel}, (k_{z,f}^0 - k_{z,i}^0))
 \end{aligned} \quad (4.8)$$

où \mathcal{V}_{Co} est la transformée de Fourier de la forme des plots de cobalt.

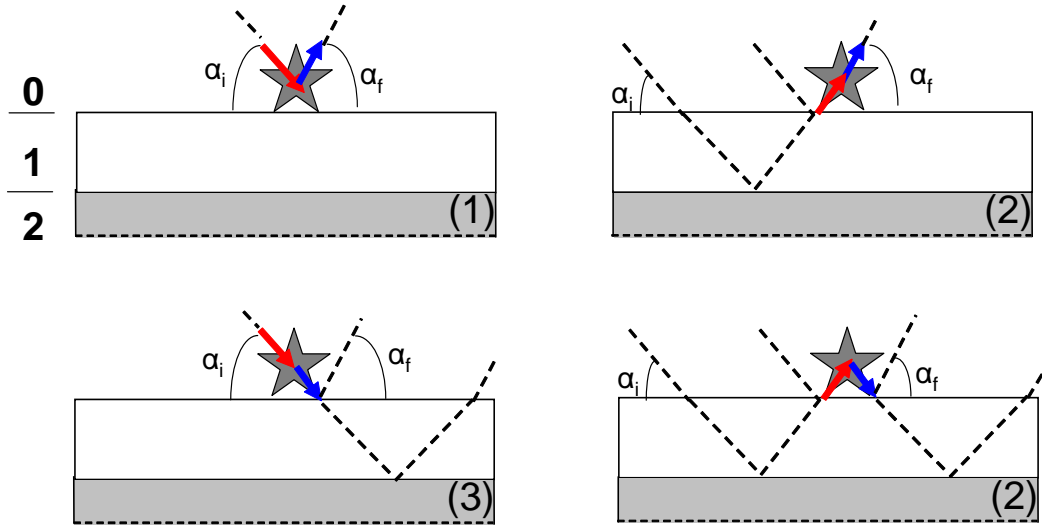


Figure 4.9: Schéma des différents processus de diffusion pris en compte dans le calcul de la diffusion par des plots sur un film mince. Ils sont numérotés dans l'ordre où ils apparaissent dans l'équation 4.8.

Pour calculer l'effet d'interférence (équation 4.7) il faut donc considérer au total neuf termes (respectivement quatre et cinq termes sont nécessaire au calcul du facteur de diffusion des plots de cobalt et du réseau de dislocations). Pour rendre explicite le calcul, les plots de cobalt sont modélisés en forme de cylindre avec une hauteur égale à un nombre entier de plan atomique. Le

meilleur ajustement a été obtenu pour des plots localisés au dessus des zones en compression ($\vec{d}_{\parallel} = \vec{0}$), *i.e.* au dessus du coeur des dislocations, et pour une hauteur de deux plans atomiques² (figure 4.8).

Maintenant que la croissance auto-organisée des plots de cobalt a été prouvée ainsi que leurs positions déterminées, leurs tailles doivent être caractérisées. Comme le terme $|F_{Co}|$ est négligeable (équation 4.7), une analyse directe est impossible. Par contre une analyse détaillée de l'effet d'interférence dans lequel le signal provenant des plots de cobalt est considérablement augmenté permet de remonter à la taille des plots. Les sites de nucléation étant équivalents, la distribution de tailles des plots en première approximation peut être considérée comme monodisperse. Les plots de cobalt sont modélisés par des cylindres de deux plans atomiques de haut et de rayons proportionnels à la racine carrée du temps pour prendre en compte l'apport de matière durant le dépôt. La simulation de l'effet d'interférence montre que l'évolution de l'amplitude des oscillations en fonction du temps est en bon accord avec celle attendue par la mesure du taux de dépôt (figures 4.8 et 4.10a). Notons que l'évolution linéaire de l'amplitude des oscillations au début de la croissance est une conséquence de la petite taille des plots : La décroissance du facteur de forme des plots de cobalt avec le transfert de moment peut être négligée et donc le signal d'interférence est proportionnel au volume des plots, *i.e.* au temps de dépôt. Ceci démontre une nouvelle fois que les oscillations proviennent bien d'un effet d'interférence entre les plots de cobalt et le champ de dilatation.

A la fin de la croissance, une mesure de GISAXS a été effectuée avec le faisceau incident parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ ($\omega = 45^\circ$). Après soustraction de la mesure réalisée avant le dépôt de cobalt, des oscillations sur les tiges de diffusion ($\frac{2}{\Lambda}0L$) sont là encore clairement visibles. Elles sont cependant en exacte opposition de phase avec celles de la tige ($\frac{1}{\Lambda}\frac{1}{\Lambda}L$) précédemment caractérisées (figure 4.10b). Comme le facteur de forme des plots de cobalt et celui de l'harmonique ($\frac{2}{\Lambda}0L$) du réseau de dislocations ont déjà été ajustés

²Ceci est en accord avec la croissance bicouche du cobalt sur la surface d'Au(111).

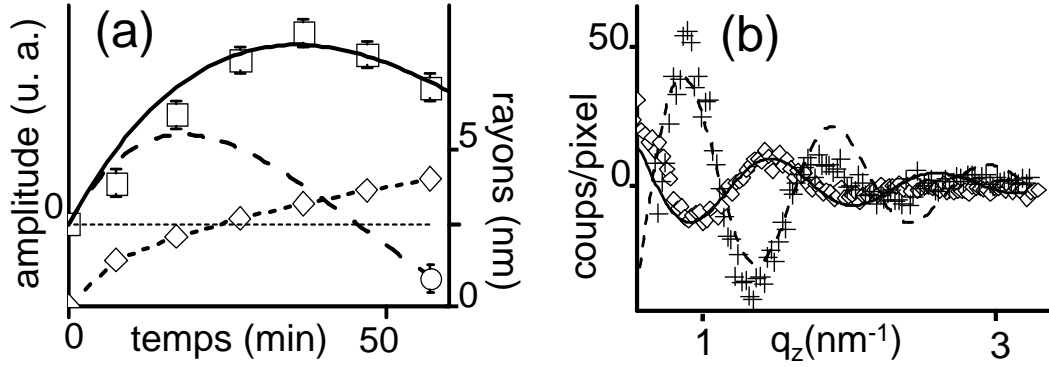


Figure 4.10: a) Amplitude des oscillations en fonction du temps. Données expérimentales (\square) et ajustement (ligne continue) pour la tige ($\frac{1}{\Lambda} \frac{1}{\Lambda} L$). Point expérimental (\circ) et courbe simulée (ligne pointillée) pour la tige ($\frac{2}{\Lambda} 0 L$). Une valeur négative de l'amplitude est attendue à la fin du dépôt à condition que la hauteur des plots soit de 2 monocouches de haut. Courbe simulée du rayon des plots de cobalt au cours du temps (courbe pointillée et \diamond). b) Intensité du terme d'interférence en fonction de q_z à la fin du dépôt pour les tiges ($\frac{1}{\Lambda} \frac{1}{\Lambda} L$) ((+), ajustement : ligne pointillée) et ($\frac{2}{\Lambda} 0 L$) (\diamond), ajustement : ligne pleine).

(figure 4.10a), seule reste à connaître la relation de phase entre eux. Après ajustement on obtient que la phase est nulle, *i.e.* les agrégats de cobalt sont localisés à l'aplomb des zones en compression pour l'harmonique ($\frac{2}{\Lambda} 0 L$) (figure 4.10b). Nous pouvons donc conclure que les agrégats de cobalt sont localisés à l'aplomb des dislocations pour lesquelles les harmoniques ($\frac{1}{\Lambda} \frac{1}{\Lambda} L$) et ($\frac{2}{\Lambda} 0 L$) sont en compression. Ce résultat est en adéquation avec le fait que le cobalt, étant plus petit que l'argent, a une préférence pour les sites en compression de l'argent.

Ainsi, grâce aux effets d'interférence entre les ondes diffusées par les plots de cobalt et celles diffusées par le réseau de dislocations, les agrégats de cobalt jouent le rôle d'une sonde du champ de dilatation et donne l'occasion de résoudre le problème de la phase³. Sans agrégat déposé sur la surface, la différence de phase entre chaque harmonique du champ de dilatation ne peut pas être obtenue car seul le module est mesuré. Cette méthode est semblable à celle utilisée en diffraction de surface où des effets d'interférence entre les ondes diffusées par les atomes de surface et celles diffusées par les

³Ce résultat n'est correct que si le champ de dilatation du réseau de dislocations n'est pas modifié par le dépôt

atomes du volume permettent de remonter à la localisation des atomes de surface [*Takahashi et al., 1987*].

4.5 Conclusion

En conclusion, la croissance auto-organisée de plots de cobalt à l'aplomb d'un réseau carré de dislocations de désaccord paramétrique à la surface de l'Ag(001) a été démontrée, ainsi que leur positions déterminées grâce à la technique de GISAXS *in situ*. Une étude STM permettrait d'éclaircir de nombreux points tel que le mécanisme de nucléation, *e.g.* si le mécanisme se fait par insertion tel que dans le cas de la croissance de cobalt sur la reconstruction en chevrons de la surface d'Au(111). Nous pensons que cette approche, utilisant un réseau enterré de dislocations de désaccord paramétrique pourrait être appliquée à de nombreux systèmes, les films métalliques étant favorisés par rapport aux semiconducteurs grâce à une plus grande mobilité des dislocations.

Conclusion et perspectives

Grâce aux sources synchrotron de 3^{ème} génération, la diffusion des rayons X permet de sonder la croissance de dépôts très inférieurs à la monocouche atomique. Un dispositif expérimental combinant la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) et la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) a été développé sur l'instrument SUV de la ligne BM32 de l'ESRF. Il permet d'accéder, *in situ*, en ultra-vide et durant la croissance, à la structure atomique et à la morphologie d'un dépôt à l'échelle nanométrique.

Dans ce travail, l'accent a été porté sur la technique de GISAXS. Nous l'avons appliquée à l'étude de la croissance auto-organisée de plots de cobalt sur différents substrats nanostructurés. Tout d'abord sur un système modèle, la surface d'Au(111). Il nous a permis de valider l'approche expérimentale et de démontrer la sensibilité de cette technique aux premiers stades de l'organisation. Puis sur une surface vicinale d'Au(677) crantée et enfin sur un substrat original, un film mince d'argent sur MgO(001) nanostructuré par un réseau de dislocations enterré. Dans chaque cas, la technique de GISAXS a permis de caractériser la morphologie des plots et le degré d'ordre à longue distance. Les effets d'interférences entre les ondes diffusées par la structuration de la surface et celles diffusées par les plots de cobalt (Co/Au(677),

Co/Ag/MgO(001)) mettent clairement en évidence le phénomène d'auto-organisation et permettent de localiser le site de nucléation-croissance. L'intérêt est tout particulièrement démontré dans le cas de Co/Ag/MgO(001) : Le réseau de dislocations étant enterré, seule une technique qui pénètre en profondeur sous la surface peut nous révéler la localisation du coeur des dislocations. Pour analyser quantitativement les clichés de GISAXS, les plots de cobalt (forme, taille, position et déviations standard) et la surface ont été modélisés. Puis une procédure d'ajustement des paramètres a été développée, fondée sur l'approximation de Born de l'onde distordue. Toutefois la taille et la distance entre plots voisins sont généralement de valeur comparable. De ce fait, le facteur de forme des plots décroît rapidement et il est difficile de mesurer plus de deux ou trois ordres des pics de corrélation du réseau de plots. Les méthodes de la cristallographie restent donc difficiles à mettre en œuvre dans l'analyse des données et ceci d'autant plus que les systèmes sont beaucoup moins bien ordonnés que ne l'est généralement un réseau cristallin. Diverses approches permettant d'approfondir l'analyse des systèmes ont été abordées. L'espace réciproque a été mesuré dans sa totalité à 3D autour du nœud origine, dans les systèmes Co/Au(111) et Au(677) crantée, ouvrant la voie à une étude complète de la topographie de ces systèmes. Par ailleurs nous avons mis à profit des mesures de GISAXS anormales au seuil K du cobalt pour discriminer la contribution éventuelle du substrat d'or de celle des plots de cobalt dans le système Co/Au(111).

En ce qui concerne les systèmes désordonnés tels que Pd/MgO(001), le GISAXS donne la possibilité de suivre la croissance en temps réel et de déduire la forme, la taille et la distance moyenne entre nanostructures ainsi que les déviations standard. Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux des clichés de microscopie électronique à transmission sur les mêmes échantillons. Le bon accord entre les deux techniques a permis de valider le principe de l'analyse dans les systèmes désordonnés et notamment de déduire l'énergie d'interface d'agrégats de Pd à l'équilibre thermodynamique sur une surface de MgO(001) à la température de 650 K. Cependant, le réseau réciproque de ces

systèmes reste très largement sous-exploité. L'intensité diffusée en GISAXS dépend aussi de l'environnement local des nanostructures. Par exemple, deux "gros" agrégats sont statistiquement séparés d'une distance supérieure à celle qui existe entre deux "petits". Il n'existe cependant pas de formulation générale, dans la théorie de la diffusion, qui permette de décrire correctement l'intensité diffusée par une assemblée dense d'objets polydisperses. Dans cette étude, nous avons entrepris une modélisation unidimensionnelle de cet effet qui montre son rôle prépondérant dans le signal diffusé tout près de l'origine du réseau réciproque. Une généralisation de ce problème à deux ou trois dimensions serait pertinente.

Enfin, notons qu'une méthode complexe de préparation de films minces d'Ag/MgO(001) a été mise au point grâce à l'utilisation, *in situ*, de trois techniques : la réflectivité X, la diffraction des rayons X en incidence rasante et le GISAXS afin de caractériser respectivement l'épaisseur du film, la largeur des terrasses d'argent et la mise en ordre des plots de cobalt au cours de la croissance. La combinaison de ces outils sur un même instrument ouvre des perspectives très intéressantes pour la caractérisation des nanostructures durant leur élaboration.

Appendices

ANNEXE A

La diffraction des rayons X en incidence rasante

Dans cette annexe, je rappelle le calcul de l'amplitude de diffusion dans différents cas classiques depuis le volume cristallisé jusqu'aux nanostructures supportées sur une surface. Celle-ci est calculée en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier vis à vis de la multiplication et du produit de convolution. L'accent est mis sur le calcul de la diffraction par une surface plane par cette méthode générale.

Généralités

L'amplitude de diffusion des rayons X dans le cadre de l'approximation cinématique est la transformée de Fourier de la densité électronique sur le volume du matériau V :

$$A(\vec{q}) \propto \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (\text{A.1})$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique au point de coordonnée \vec{r} , et \vec{q} est le transfert de moment. L'intensité diffractée est le module au carré de l'amplitude

$A(\vec{q})$.

La diffraction par un cristal

Dans le cas d'un volume cristallisé parfait, la densité électronique a la périodicité du réseau cristallographique (\vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau). Elle peut donc s'exprimer comme le produit de convolution de la densité électronique d'une maille $\rho_a(\vec{r})$ par les noeuds du réseau $\delta(\vec{r} - n_1\vec{a} - n_2\vec{b} - n_3\vec{c})$, le tout étant multiplié par la fonction forme du cristal $\sigma(\vec{r})$ qui est nulle à l'extérieur et égale à 1 à l'intérieur du matériau :

$$\rho(\vec{r}) = \left[\rho_a(\vec{r}) \otimes \sum_{n_1, n_2, n_3}^{\infty} \delta(\vec{r} - n_1\vec{a} - n_2\vec{b} - n_3\vec{c}) \right] \times \sigma(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

On obtient grâce aux propriétés de la transformée de Fourier vis-à-vis de la multiplication et du produit de convolution l'expression de l'amplitude diffusée :

$$A(\vec{q}) \propto \left[F_a(\vec{q}) \times \sum_{H, K, L}^{\infty} \delta(\vec{q} - H\vec{a}^* - K\vec{b}^* - L\vec{c}^*) \right] \otimes \Sigma(\vec{q}) \quad (\text{A.3})$$

où \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont respectivement les vecteurs de base du réseau réciproque définis par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})} \quad (\text{A.4})$$

$F_a(\vec{q})$ est le facteur de structure de la maille :

$$F_a(\vec{q}) = \int_{\text{maille}} \rho_a(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (\text{A.5})$$

et $\Sigma(\vec{q})$ est un facteur relié à l'enveloppe externe du cristal, qui affecte la forme des pics de Bragg dans l'espace réciproque :

$$\Sigma(\vec{q}) = \int \sigma(\vec{r}) \times e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (\text{A.6})$$

On retrouve bien sûr les trois conditions de Laue pour la diffraction en volume (figure A.1) :

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi H$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi K$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi L$$

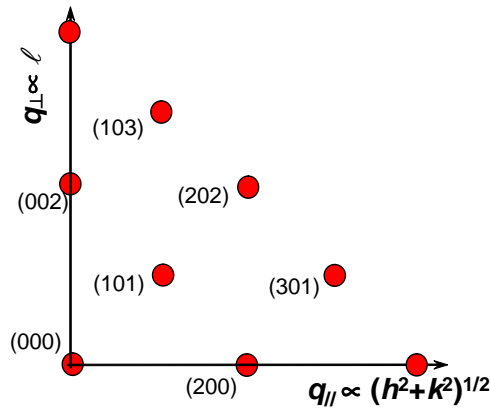


Figure A.1: Schéma du réseau réciproque d'un volume de matière cristallisée.

La diffraction par une surface

Si on considère désormais que le cristal est tronqué de façon à faire apparaître une surface, le seul terme qui est modifié dans l'éq. A.3 est $\Sigma(\vec{q})$. La troncature d'un point de vue mathématique s'exprime par une intégration sur un demi-espace :

$$\Sigma(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_x x} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iq_y y} dy \int_{-\infty}^0 e^{iq_z z} e^{\mu z} dz = \frac{1}{iq_z} \delta(q_x) \delta(q_y) \quad (\text{A.7})$$

où μ est le coefficient d'absorption selon la direction z qui assure la convergence de l'intégrale ($\mu \rightarrow 0$ et $\mu > 0$). On en conclue donc que la condition sur q_z est relaxée. Les pics de Bragg sont convolués par des tiges de diffusions, perpendiculaires à la surface physique, et dont l'amplitude décroît en

$\frac{1}{q_z}$. Considérons désormais le cas important où \vec{c}^* est perpendiculaire à la surface physique de l'échantillon. L'espace réciproque est alors constitué de tiges de diffusion émanant des pics de Bragg qui se recouvrent. Il y a donc interférence et il est nécessaire de sommer toutes les contributions provenant de chaque pic de Bragg pour obtenir l'amplitude de diffusion par la surface :

$$\begin{aligned}
 \sum_{L=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{i(q_z + Lc^*)} &= \frac{1}{iq_z} + \frac{1}{i} \sum_{L=1}^{+\infty} \frac{1}{q_z + Lc^*} + \frac{1}{q_z - Lc^*} \\
 &= \frac{1}{iq_z} + \frac{1}{i} \sum_{L=1}^{+\infty} \frac{2q_z}{q_z^2 - (Lc^*)^2} = \frac{1}{iq_z} + \frac{2q_z}{i} \left[\frac{-c^* + \pi q_z \frac{\cos(\pi q_z/c^*)}{\sin(\pi q_z/c^*)}}{2q_z^2 c^*} \right] \\
 &= \frac{\pi \cos(\pi q_z/c^*)}{ic^* \sin(\pi q_z/c^*)} = \frac{\pi \cos(\pi l)}{ic^* \sin(\pi l)} \quad (\text{A.8})
 \end{aligned}$$

avec $q_z/c^* = l$.

En coordonnée réduite du réseau réciproque ($c^* = 2\pi$) on obtient finalement :

$$\frac{1 \cos(\pi l)}{2i \sin(\pi l)} \quad (\text{A.9})$$

Cette expression de l'amplitude de diffusion s'annule lorsque $l=0,5$ *i.e.* en condition d'anti-Bragg car la troncature du cristal en $z=0$ coupe le dernier plan atomique en deux. Pour avoir un dernier plan atomique rempli il faut ajouter l'amplitude de diffusion par un demi-plan en $z=0$ soit $\frac{1}{2}$.

D'où :

$$\frac{1 \cos(\pi l)}{2i \sin(\pi l)} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2i \sin(\pi l)} [\cos(\pi l) + i \sin(\pi l)] = \frac{e^{i\pi l}}{2i \sin(\pi l)} \quad (\text{A.10})$$

Finalement, l'intensité diffusée par une surface plane est égale à :

$$I_{hkl} \propto |F_a|^2 \frac{1}{4 \sin^2(\pi l)} \quad (\text{A.11})$$

Ces tiges de diffusion sont appelées tiges de troncature (CTR, Crystal Truncation Rod). Le point essentiel est que l'intensité ne s'annule pas entre les pics. La contribution totale à la diffusion en condition d'anti-Bragg ($l=0,5$) est équivalente à celle d' $\frac{1}{2}$ plan atomique d'où la nécessité d'un faisceau très

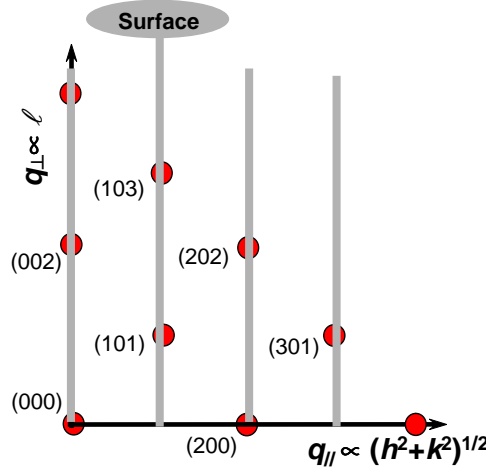


Figure A.2: Schéma du réseau réciproque d'une surface. Des tiges de diffusion joignent les pics de Bragg entre eux.

brillant pour parvenir à la mesurer. Comme ces tiges sont liées à l'existence de la surface, elles sont particulièrement sensibles à sa structure et à ses défauts éventuels.

Le calcul de la diffusion dans le cas de relaxations ou de reconstructions est désormais simple. Il suffit de sommer l'amplitude diffusée par un volume tronqué plan F_{hkl}^V , calculée précédemment, avec celle des plans supérieurs relaxés ou reconstruits, F_{hkl}^R :

$$F_{hkl}^{CTR} = F_{hkl}^V + F_{hkl}^R \quad (\text{A.12})$$

La diffraction par un adsorbat sur une surface

De la même façon, dans le cas d'un adsorbat, il y a interférence entre les l'amplitude diffusée par l'adsorbat F_{hkl}^A et la surface qui est la plupart du temps relaxée (figure A.3) :

$$F_{hkl}^{CTR} = F_{hkl}^V + F_{hkl}^R + F_{hkl}^A \quad (\text{A.13})$$

Les effets d'interférence entre les ondes diffusées par le volume du cristal et celles diffusées par la surface (relaxation, adsorbat...) permettent donc de

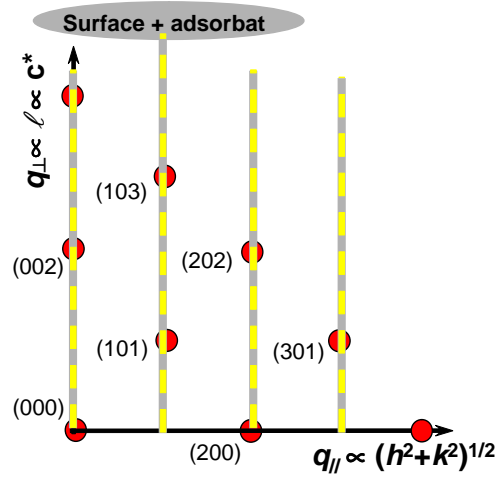


Figure A.3: Schéma du réseau réciproque d'une surface avec un adsorbat. Les tiges de troncature sont modifiées par les effets d'interférence entre l'adsorbat et la surface.

remonter aux déplacements cristallographiques de surface ou encore aux sites d'adsorption.

La diffraction par des nanostructures

Enfin dans le cas de nanostructures déposées sur un substrat, l'approche est semblable. Il faut sommer les amplitudes de diffusion provenant de la surface et des nanostructures. Cependant dans le cas où la croissance n'est pas pseudomorphe, par exemple lorsque le désaccord paramétrique est grand, les agrégats sont partiellement relaxés et il n'y a pas d'interférence. L'intensité totale est la somme de l'intensité diffusée par la surface et de celle diffusée par les d'agrégats (figure A.4).

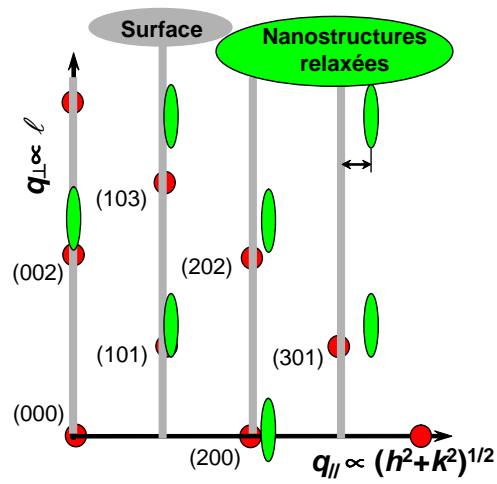


Figure A.4: Schéma du réseau réciproque d'une surface et de nanostructures relaxées.

ANNEXE B

Séries géométriques

$$\begin{aligned} 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \phi^n \cos(nu) &= \frac{1}{1 - \phi e^{iu}} + \frac{1}{1 - \phi e^{-iu}} - 2 \\ &= 2\phi \frac{\cos(u) - \phi}{1 + \phi^2 - 2\phi \cos(u)} \\ &= \frac{1 - \phi^2}{1 + \phi^2 - 2\phi \cos(u)} - 1 \\ 2 \sum_{n=0}^{+\infty} \phi^{2n+1} \cos[(2n+1)u] &= \frac{\phi e^{iu}}{1 - \phi^2 e^{2iu}} + \frac{\phi e^{-iu}}{1 - \phi^2 e^{-2iu}} \\ &= 2\phi \cos(u) \frac{1 - \phi^2}{1 + \phi^4 - 2\phi^2 \cos(2u)} \\ 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \phi^{2n} \cos[2nu] &= \frac{1}{1 - \phi^2 e^{2iu}} + \frac{1}{1 - \phi^2 e^{-2iu}} - 2 \\ &= 2\phi^2 \frac{\cos(2u) - 1}{1 + \phi^4 - 2\phi^2 \cos(2u)} \\ 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \phi^n \sin(nu) &= \frac{1}{i} \left(\frac{1}{1 - \phi e^{iu}} + \frac{1}{1 - \phi e^{-iu}} \right) \\ &= \frac{2\phi \sin(u)}{1 + \phi^2 - 2\phi \cos(u)} \end{aligned}$$

ANNEXE C

Co/Au(111) : Clichés expérimentaux et ajustements

La croissance de Co/Au(111) a été étudiée pour un montant de cobalt déposé allant de 0,05 à 3 monocouches. Les clichés expérimentaux ainsi que les ajustements des coupes expérimentales sont donnés ci-dessous.

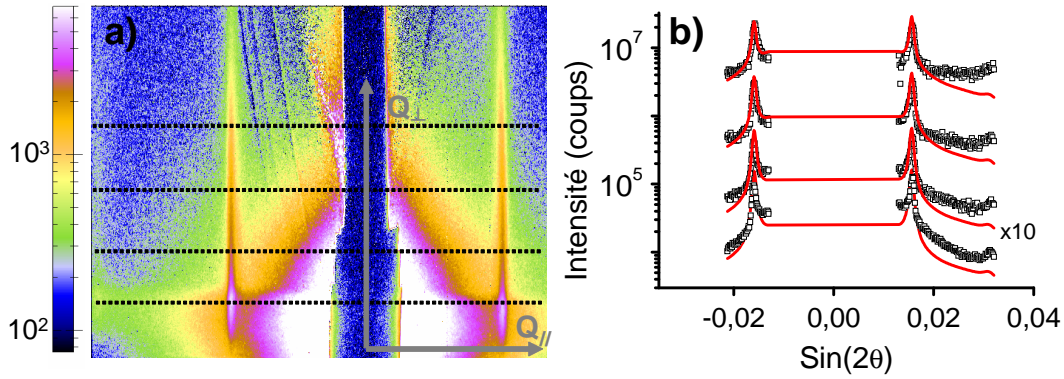


Figure C.1: Dépôt de 0,05 monocouche de cobalt. a), cliché GISAXS mesuré avec un faisceau aligné selon la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Les lignes pointillées indiquent la position des coupes d'intensité extraites du cliché. b) coupes parallèles extraites du cliché a); (\square) données expérimentales et (ligne continue rouge) ajustements.

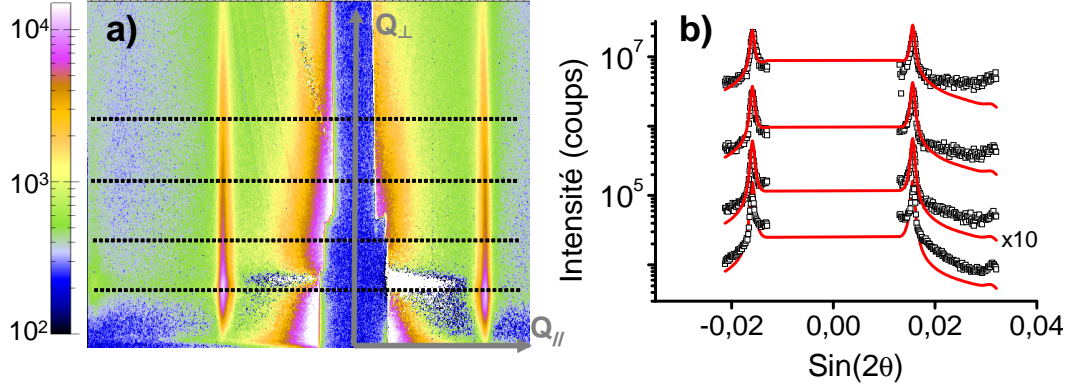


Figure C.2: Dépôt de 0,1 monocouche de cobalt. Légende idem que pour 0,05 monocouche.

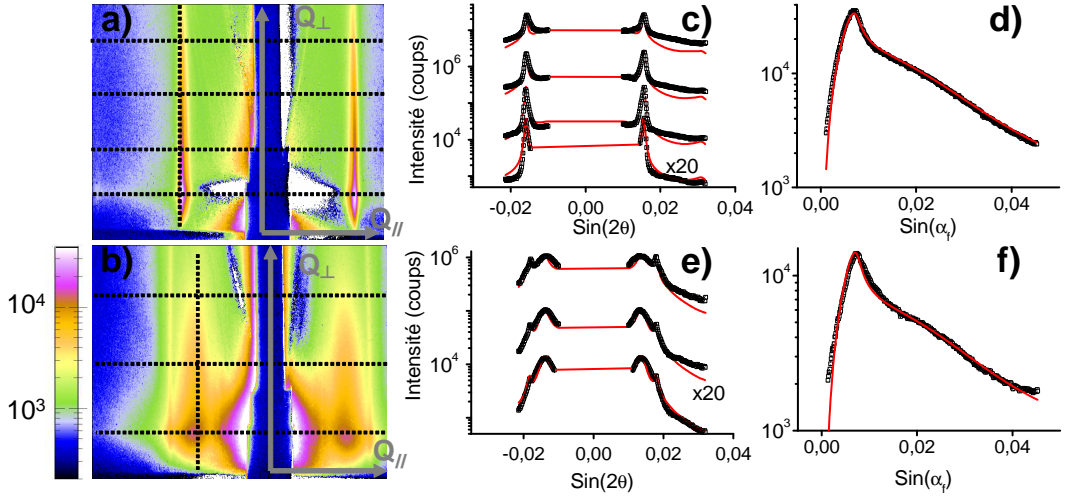


Figure C.3: Dépôt de 0,2 monocouche de cobalt. a) et b), clichés GISAXS mesurés respectivement avec un faisceau aligné selon les azimuths $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2} \rangle$. Les lignes pointillées indiquent la position des coupes d'intensité extraites des clichés. c) et d), coupes parallèles et perpendiculaire extraites du cliché a); (\square) données expérimentales et (ligne continue rouge) ajustements. e) et f), idem pour le cliché b).

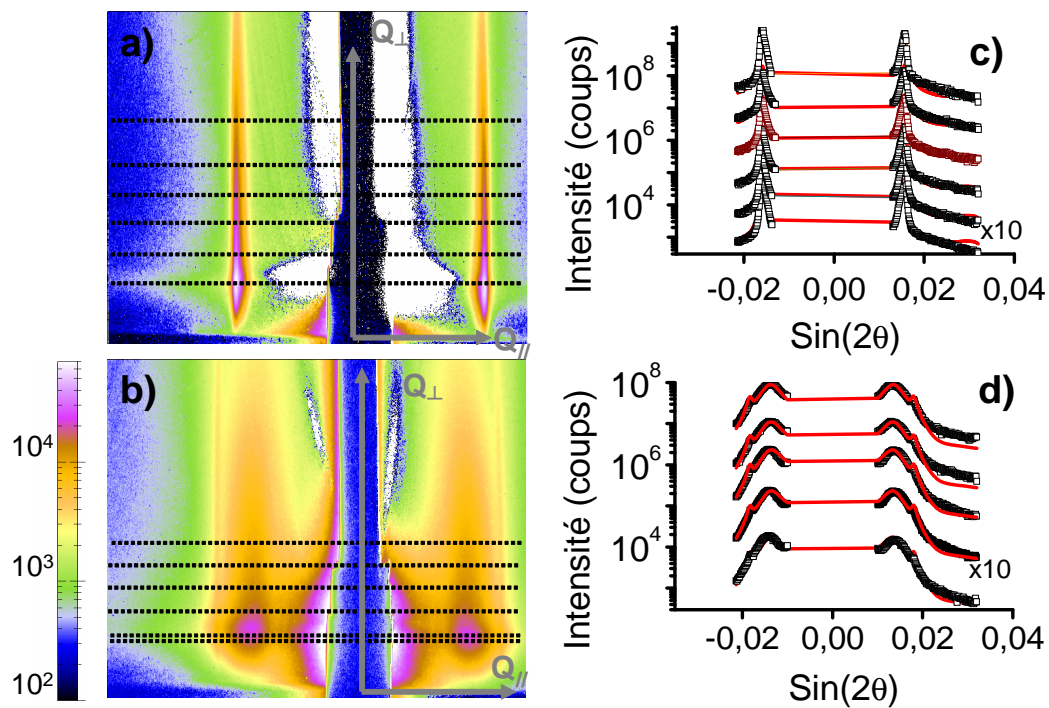


Figure C.4: Dépôt de 0,3 monocouche de cobalt. Légende idem que pour 0,2 monocouche

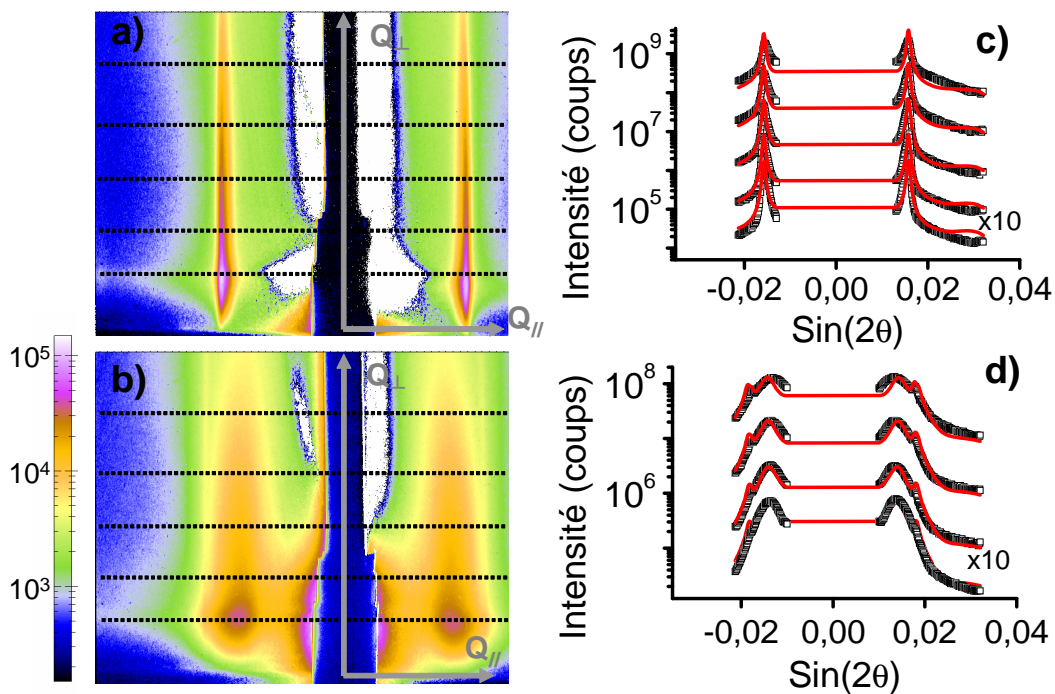


Figure C.5: Dépôt de 0,5 monocouche de cobalt. Légende idem que pour 0,2 monocouche

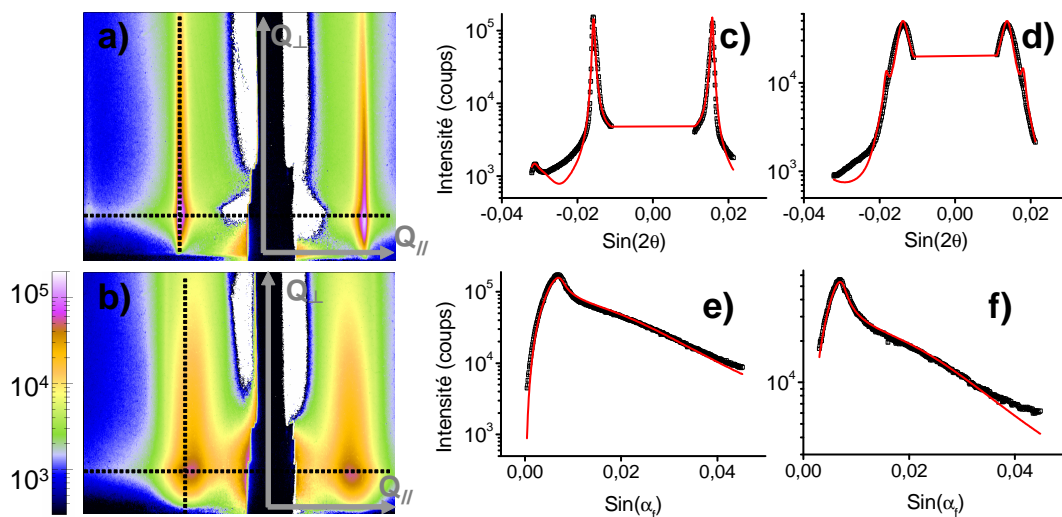


Figure C.6: Dépôt de 1 monocouche de cobalt. Légende idem que pour 0,2 monocouche

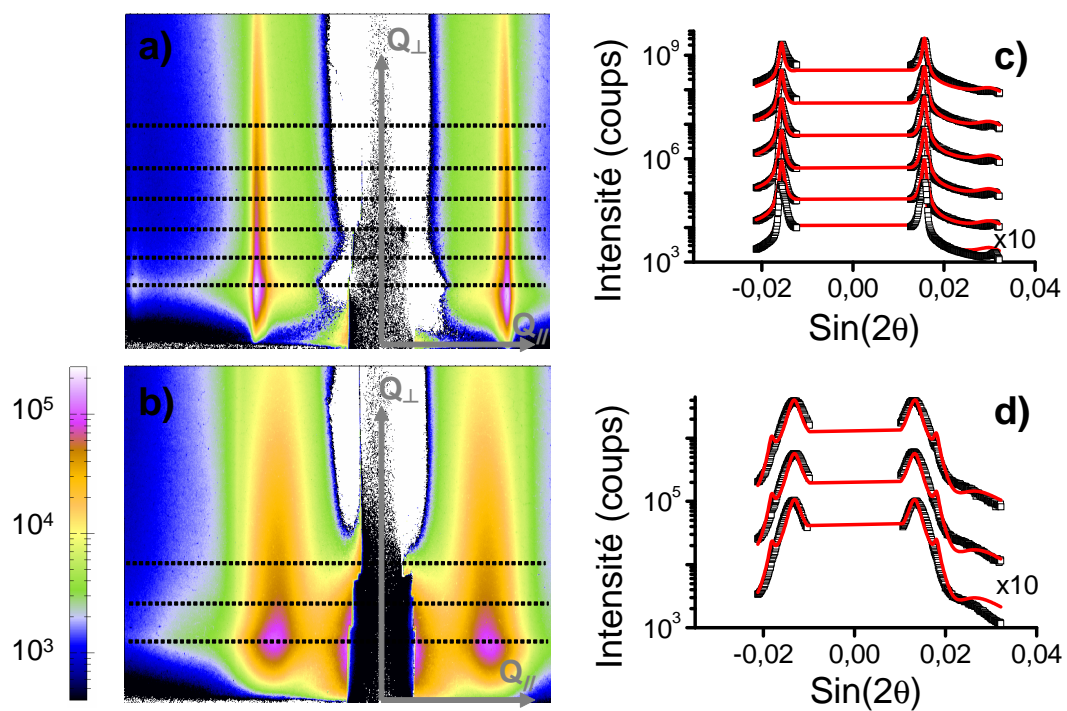


Figure C.7: Dépôt de 2 monocouches de cobalt. Légende idem que pour 0,2 monocouche

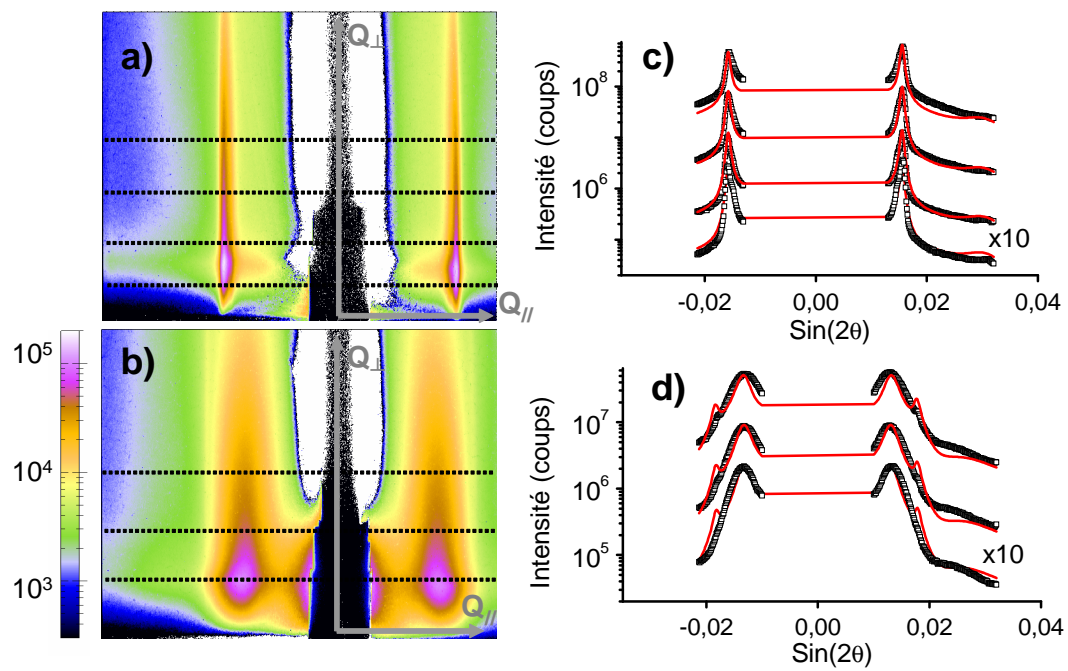


Figure C.8: Dépôt de 3 monocouches de cobalt. Légende idem que pour 0,2 monocouche

BIBLIOGRAPHIE

- [*Akimoto et al., 1989*] K. Akimoto, J. Mizuki, I. Hirosawa, J. Matsui. MBE apparatus for *in situ* grazing incidence x-ray diffraction, Rev. Sci. Instrum. **60**, 2362 (1989).
- [*Als-Nielsen, 2001*] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (John Wiley, New York, 2001), p. 88.
- [*Amar et al., 2001*] J. G. Amar, M. N. Popescu, and F. Family. Rate-Equation approach to island capture zone and size distributions in epitaxial growth, Phys. Rev. Lett. **86**, 3092 (2001).
- [*Andrews et al., 1985*] S. R. Andrews and R. A. Cowley. Scattering of X-rays from crystal surfaces, J. Phys. C, **18**, 6427 (1985).
- [*Bardotti et al., 1998*] L. Bardotti, C. R. Stoldt, C. J. Jenks, M. C. Bartelt, J. W. Evans and P. A. Thiel. High resolution LEED profile analysis and diffusion barrier estimation for submonolayer homoepitaxy of Ag/Ag(001), Phys. Rev. B **57**, 12544 (1998).
- [*Bartelt et al., 1996*] M.C. Bartelt and J.W. Evans. Exact island-size distributions for submonolayer depositions : influence of correlations between island size and separation, Phys. Rev. B **54**, R17359 (1996).

- [*Bartelt et al., 1998*] M. C. Bartelt, A. K. Schmid, J. W. Evans, and R. Q. Hwang. Island size and environment dependence of adatom capture; Cu/Co islands on Ru(0001), *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1901 (1998).
- [*Bartelt et al., 1999*] M. C. Bartelt, C. R. Stoldt, C. J. Jenks and P. A. Thiel. Adatom capture by arrays of two dimensional Ag islands on Ag(100), *Phys. Rev. B* **59**, 3125 (1999).
- [*Barth et al., 1990*] J. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. Bhém. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains and surface defects, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [*Barth et al., 2003*] C. Barth and C. R. Henry. Atomic resolution imaging of the (001) surface of UHV cleaved MgO by dynamic scanning force microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 196102 (2003).
- [*Baudoing-Savois et al., 1999a*] R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M. -C. Saint-lager, P. Dolle, O. Geaymond, P. Taunier, P. Jeantet, J.P. Roux, G. Renaud, A. Barbier, O. Robach, O. Ulrich, A. Mougin, G. Bérard. Erratum to "A new UHV diffractometer for surface structure and real-time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF" [*Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res. B* **149** (1999) 213], *Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B* **159** (1999) 120.
- [*Baudoing-Savois et al., 1999b*] R. Baudoing-Savois, G. Renaud, M. De Santis, A. Barbier, O. Robach, P. Taunier, P. Jeantet, O. Ulrich, J.P. Roux, M. -C. Saint-lager, A. Barski, O. Geaymond, G. Bérard, P. Dolle, M. Noblet, A. Mougin. A new UHV diffractometer for surface structure and real-time molecular beam deposition studies with synchrotron radiations at ESRF, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res. B* **149** (1999) 213.
- [*Bloch, 1985*] J. M. Bloch. Angle and index calculation for 'z-axis' X-ray diffractometer, *J. Appl. Cryst.* **18**, 33 (1985).

- [Bombach et Mikulik, 1999] T. Bombach and P. Mikulik, *X-ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications*. Edited by J. Daillant and A. Gibaud, Springer-Verlag (1999).
- [Bonnet et al., 1992] R. Bonnet and J. -L. Verger-Gaugry. Couche épitaxiale mince sur un substrat semi-infini : rôle du désaccord paramétrique et de l'épaisseur sur les distorsions élastiques. *Phil. Mag. A* **66**(5), 849 (1992).
- [Born & Wolf, 1980] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New-York, 1980).
- [Bourret, 1999] A. Bourret. How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layer, *Surf. Sci.* **432**, 37 (1999).
- [Brenann et al., 1984] S. Brenann, P. Eisenberger. A novel X-ray scattering diffractometer for studying surface structures under UHV conditions, *Nucl. Inst. Meth.* **222**, 164 (1984).
- [Brinkmann et al., 2000] M. Brinkmann, F. Biscarini, C. Taliani, I. Aiello, and M. Ghedini. Growth of mesoscopic correlated droplet patterns by high-vacuum sublimation, *Phys. Rev. B* **61**, R16339 (2000).
- [Bruchez et al., 1998] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [Brune et al., 1998a] H. Brune, M. Giovanni, K. Bromann and K. Kern. Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns. *Nature* **394**, 451 (1998).
- [Brune, 1998b] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 121 (1998).
- [Cabane, 1987] B. Cabane, *Small-Angle Scattering methods in Surfactants Solutions : New methods and investigations*. Ed R. Zana, Marcel Dekker, New York (1987).

- [Chado, 2001] I. Chado. Croissance et magnétisme de structures nanométriques organisées de Co et Rh sur la surface de l'Au(111). Thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg), 2002.
- [Chambliss *et al.*, 1991] D. D. Chambliss, R. J. Wilson and S. Chiang. Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocation, Phys. Rev. Lett. **66**, 1721 (1991).
- [Chung *et al.*, 1987] J. W. Chung, K. E. Lutterodt, E. D. Specht, R. J. Birgeneau, P. J. Estruo, A. R. Kortan. Grazing incidence x-ray study of the structures and phases of hydrogen on tungsten (100), Phys. Rev. Lett. **59**, 2192 (1987).
- [Croce *et al.*, 1972a] P. Croce, L. Névoit et B. Pardo. Sur l'étude de la diffusion de rayons X sous angles rasants, C.R. Acad. Sci. Paris, **274 B**, 803 (1972).
- [Croce *et al.*, 1972b] P. Croce, L. Névoit et B. Pardo. Sur l'étude de la diffusion de rayons X sous angles rasants, C.R. Acad. Sci. Paris, **274 B**, 855 (1972).
- [Croce *et al.*, 1976] P. Croce et L. Névoit. Revue Phys. Appl. **11**, 113 (1976).
- [Croset *et al.*, 1997] B. Croset, C. de Beauvais. Diffraction by a surface with terraces distribution : an analytical calculation, Surf. Sci. **384**, 15 (1997).
- [Croset *et al.*, 1998] B. Croset, C. de Beauvais. Diffraction by a surface with terraces distribution : the Phase Matrix Method, Surf. Sci. **409**, 403 (1998).
- [Croset *et al.*, 2002] B. Croset, Y. Girard, G. Prévot, M. Sotto, Y. Garreau, R. Pinchaux, M. Sauvage-Simkin. Measuring surface stress discontinuities in self-organized systems with X rays, Phys. Rev. Lett **88**, 56103 (2002).
- [de Boer, 1994] D. K. G. de Boer. Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x rays and neutrons, Phys. Rev. B **49**, 5817 (1994).

- [*Degroote et al., 2000*] B. Degroote, J. Dekoster, G. Langouche. Step decoration and surface alloying : growth of cobalt on Ag(100) as a function of deposition temperature, *Surf. Sci.* **452**, 172 (2000).
- [*Dosch, 1992*] H. Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces : Evanescent X-ray and neutron scattering*. Berlin : Springer-Verlag (1992).
- [*Ehrlich et al., 1966*] G. Ehrlich and F. G. Hudda, Atomic view of surface self-diffusion : Tungsten on Tungsten, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [*Eigler et al., 1990*] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [*Eisenberger et al., 1981*] P. Eisenberger and W. C. Marra. X(ray diffraction study of the Ge(001) reconstructed surface, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081 (1981).
- [*Ellmer et al., 2002*] H. Ellmer, V. Repain, M. Sotto and S. Rousset. Pre-structured metallic template for the growth of ordered, square-based nanodots, *Surf. Sci.* **511**, 183 (2002).
- [*Fresnel, 1823*] A. Fresnel, *Mémoire de l'Académie*, **11**, 393 (1823).
- [*Friedrich et al., 1912*] W. Friedrich, P. Knipping and M. V. Laue, *Sitzungsberichte Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu Munchen* 363 (1912) ; reprinted in *Naturwiss.* 361 (1952).
- [*Fruchart et al., 1999*] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel and J. Kirschner. Self-organized growth of nanosized vertical magnetic Co pillars on Au(111), *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2769 (1999).
- [*Fruchart et al., 2002*] O. Fruchart, G. Renaud, J. -P. Deville, A. Barbier, F. Scheurer, M. Klaua, J. Barthel, M. Noblet, O. Ulrich, J. Mané-Mané and J. Kirschner. Self-organized growth of nanosized flat dots and vertical magnetic Co pillars on Au(111), *J. Cryst. Growth* **237-239**, 2035 (2002).

- [Fruchart, 2003a] O. Fruchart. Auto-organisation épitaxiale : des surfaces aux matériaux magnétiques, habilitation à diriger des recherches, INPG (2003).
- [Fruchart et al., 2003b] O. Fruchart, G. Renaud, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mané-Mané, V. Repain, G. Baudot, S. Rousset. X-ray super-cell crystallography of self-organized Co/Au(111) deposits, *Europhys. Lett.* **63** (2), 275-281 (2003).
- [Fullerton et al., 1992] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede. Structure refinement of superlattices from x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **45**, 9292-9310 (1992).
- [Gambardella et al., 2001] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern and C. Carbone. Ferromagnetism on one-dimensional monatomic metal chains, *Nature* **416**, 301 (2002).
- [Gell-Mann et al., 1953] M. Gell-Mann and M. L. Goldberger. The formal theory of scattering, *Phys. Rev.*, **91**, 398 (1953).
- [Gibou et al., 1999] F. Gibou, C. Ratsch, and R. Caflisch. Capture numbers in rate equations and scaling laws for epitaxial growth, *Phys. Rev. B* **67**, 155403 (2003).
- [Glatter & Kratky, 1982] *Small Angle X-ray Scattering*, edited by O. Glatter and O. Kratky (Academic, New York, 1982), p. 37.
- [Gonella et al., 2001] F. Gonella, E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. D'Acapito, C. Sada, P. Mazzoldi, C. Maurizio, G. Mattei, A. Martorana, A. Longo and F. Zontone. Double implantation in silica glass for metal cluster composite formation : a study by synchrotron radiation techniques, *J. Non-Cryst. Solids* **280**, 241 (2001) .
- [Graoui et al., 1998] H. Graoui, S. Giorgio, and C.R. Henry. Shape variations of Pd particules under oxygen adsorption, *Surf. Sci.* **417**, 350 (1998).
- [Grimes et al., 1998] J. M. Grimes, J. N. Burroughs, P. Gouet, J. M. Di-prose, R. Malby, S. Zientera, P. P. C. Mertens and D. I. Stuart, The

- atomic structure of the bluetongue virus core. *Nature*, 1998 Oct 1 ; 395 (6701) : pp. 470-478.
- [*Guinier, 1955*] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays* (John Wiley, New York, 1955).
- [*Guinier, 1963*] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals. Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, (Dover, New York, 1963).
- [*Harten et al., 1985*] U. Harten, A. Lahee, J. Toennis and C. Wömm. Observation of soliton reconstruction of Au(111) by high resolution helium atom diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
- [*Haruta, 1997*] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).
- [*Henry et al., 1991*] C. R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, and S. Giorgio. Growth and morphology of palladium particules epitaxially deposited on a MgO(001) surface, *Surf. Sci.* **253**, 177 (1991).
- [*Henry, 1998*] C. R. Henry. Surface studies of supported model catalysts, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 235 (1998).
- [*Hendricks et al., 1942*] S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942).
- [*Hirth, 1982*] J. P. Hirth, J. Lothe *Theory of Dislocations, second edition* (John Wiley & Sons, 1982).
- [*Hodeau et al., 2001*] J. -L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, J. -F. Bérrar. Resonant diffraction, *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).
- [*Hosemann, 1951*] R. Hosemann. Die parakristalline feinstruktur natürlicher und synthetischer eiweisse. Visuelles näherungsverfahren zur bestimmung der schwankungstensoren von gitterzellen, *Acta. Cryst.* **4**, 520-530 (1951).
- [*Hosemann & Bagchi, 1962*] R. Hosemann and S.N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter* (North-Holland, Amsterdam, 1962).

- [Holý *et al.*, 2001] V. Holý, T. Roch, J. Stangl, A. Daniel, G. Bauer, T. H. Metzger, Y. Zhu, K. Brunner and G. Abstreiter. Grazing incidence small angle x-ray scattering study of self-organized SiGe wires, *Phys. Rev. B*, **63**, 205318 (2001).
- [Hwang *et al.*, 1997] R. Q. Hwang and M. C. Bartelt. Scanning tunneling microscopy studies of metal on metal epitaxy, *Chem. Rev.* **97**, 1063 (1997).
- [Ibach, 1997] H. Ibach. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
- [James, 1965] R. W. James, *The Optical Principles of Diffraction of X-rays*. Cornell University Press, New-York (1965).
- [Kaishew, 1952] R. Kaishew, thesis, *Arbeitstagung Festkörper Physik*, (Dresden, 1952), p. 81.
- [Kaler, 1993] E. W. Kaler. *Small-Angle scattering from complex fluids* dans *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, édité par H. Brumberger, Kluwer Academic Publisher, p329-353 (1993).
- [Kegel *et al.*, 2000] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia and P. M. Petroff. Nanometer-scale resolution of strain and interdiffusion in self-assembled InAs/GaAs quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1694 (2000).
- [Kern *et al.*, 1991] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. Goerge, and G. Comsa. Long-range spatial self-organization in the adsorbate induced restructuring of surfaces : Cu100-(2x1)O, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 855-858 (1991).
- [Koch *et al.*, 1994] R. H. Koch, J. A. Katine and J. Z. Sun; Time-resolved reversal of spin-transfer switching in a nanomagnet, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 88302 (2004).

- [Kotlarchyc *et al.*, 1983] M. Kotlarchyc and S. -H. Chen. Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids, J. Chem. Phys. **79**, 2461 (1983).
- [Lairson *et al.*, 1995] B. Lairson, A. Payne, S. Brennan, N. Rensing, B. Daniels and B. Clemens. *In situ* x-ray measurements of the initial epitaxy of Fe(001) films on MgO(001), J. Appl. Phys, **78**(7), 4449 (1995).
- [Landau, 1937] L. D. Landau, The scattering of X-rays by crystals with variable lamellar structure. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7 1227 (1937); Phys. Z. Sowjetunion 12 579 (1937).
- [Landau & Lifchitz, 1967] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique statistique*. Editions MIR (1967).
- [Lapujoulade, 1981] J. Lapujoulade. A statistical model for the scattering of atoms from randomly stepped surfaces, Surf. Sci. **108**, 526 (1981).
- [Lazzari, 2002] R. Lazzari. IsGISAXS : a program for Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering analysis of supported islands, J. Appl. Cryst. **35**, 406 (2002).
- [Lent *et al.*, 1984] C. S. Lent, P. I. Cohen. Diffraction from stepped surfaces : I. Reversible surfaces, Surf. Sci. **139**, 121 (1984).
- [Leroy *et al.*, 2003] F. Leroy, J. Eymery, P. Gentile and F. Fournel. Controlled surface nanopatterning with buried dislocation arrays, Surf. Sci. **545**(3), 211 (2003).
- [Leroy *et al.*, 2004a] F. Leroy, C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari. *In situ* GISAXS study of the growth of Pd on MgO(001), Appl. Surf. Sci. **238**, 233 (2004).
- [Leroy *et al.*, 2004b] F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud. Effects of near-neighbor correlations on the diffuse scattering from a one-dimensional paracrystal, Acta Cryst. A. En cours de publication (2004).
- [Levine *et al.*, 1989] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering : a new tool for studying thin film growth, J. Appl. Cryst. **22**, 528 (1989).

- [Levine *et al.*, 1991] J. R. Levine, J. B. Cohen, and Y. W. Chung. Thin film island growth kinetics : a grazing incidence small angle X-ray scattering study of gold on glass, *Surf. Sci.* **248**, 215 (1991).
- [Li *et al.*, 2002] J. -L. Li, J. -F. Jia, X. -J. Liang, X. Liu, J. -Z. Wang, Q. -K. Xue, Z. -Q. Li, J. -S. Tse, Z. Zhang and S. -B. Zhang. Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanocluster arrays, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066101 (2002).
- [Liu *et al.*, 1991] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams, and A. F. Voter. EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag; Au, Pd and Pt, *Surf. Sci.* **253**, 334 (1991).
- [Marra *et al.*, 1979] W. C. Marra, P. Eisenberg and A. Y. Cho. X-ray total external reflexion Bragg diffraction : a structural study of the GaAs-Al interface, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- [Marzin *et al.*, 1994] J. -Y. Marzin, J. -M. Gérard, A. Izraël and D. Barrier and G. Bastard. Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).
- [Metzger *et al.*, 1999] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago and J. Peisl. Grazing incidence x-ray scattering : an ideal tool to study the structure of quantum dots, *J. Phys D : Appl. Phys.* **32**, A202 (1999).
- [Mikulik, 1997] P. Mikulik, dans *X-ray Reflectivity from planar and structured multilayers*. Thèse de l'Université Joseph Fourier (1997).
- [Mo *et al.*, 1994] Y. W. Mo and F. J. Himpsel. Spectroscopic signature of Cu on W(110) from scanning tunneling microscopy and inverse photoemission, *Phys. Rev. B* **50**, 7868 (1994).
- [Moodie *et al.*, 1977] A. F. Moodie and C. E. Marble. Direct observation of Pd/MgO and Pd/SiO₂ reaction in the transmission electron microscope, *Phil. Mag.* **35**, 201 (1977).

- [Naudon, 1995] A. Naudon, in *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* edited by H. Brumberger (Kluwer Academic, Netherlands, 1995), p. 181.
- [Naudon et al., 1997] A. Naudon and D. Thiaudière. Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering. Morphology of deposited clusters and nanostructures of thin films, *J. Appl. Cryst.* **30**, 822 (1997).
- [Naudon et al., 2000] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière and S. Lequien. Grazing incidence small-Angle X-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface region, *Physica B*, **283**, 69 (2000).
- [Orlov et al., 1997] A. O. Orlov, I. Amlani, G. H. Bernstein, C. S. Lent, G. L. Snider. Realization of a functional cell for quantum-dot cellular automata, *Science* **277**, 928 (1997).
- [Ouvrard, 1998] J. -Y. Ouvrard, *Probabilités 1*. Editions Cassini, Paris (1998).
- [Padovani et al., 1999a] S. Padovani. Etude par STM à température variable et Kerr *in situ* de nanostructures de Co/Au(111), thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1999.
- [Parratt, 1954] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of X-rays, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [Pedersen, 1994] J. S. Pedersen. Determination of sizes distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595 (1994).
- [Pedersen et al., 1997] J. S. Pedersen, P. Vyskocil, B. Schönfeld, and G. Kostorz. Small-angle neutron scattering of precipitates in Ni-rich Ni-Ti alloys. II. Methods for analysing anisotropic scattering data, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 975 (1997).
- [Porod, 1982] G. Porod, dans *Small Angle X-ray Scattering*, edited by O. Glatter and O. Kratky (Academic, New York, 1982), p. 37.

- [*Press et al., 1992*] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. Numerical Recipes in Fortran. Cambridge University Press, 1992.
- [*Rauscher et al., 1995*] M. Rauscher, T. Salditt and H. Spohn. Small-angle x-ray scattering under grazing incidence : The cross section in the distorted-wave Born approximation, Phys. Rev. B **52** , 16855 (1995).
- [*Rauscher et al., 1999*] M. Rauscher, R. Paniago, T. H. Metzger, Z. Kovatz, J. Domke, J. Peisl, H. -D. Pfannes, J. Schulze and I. Eisele. Grazing incidence small-angle X-ray scattering from free-standing nanostructures, J. Appl. Phys. **86** , 6763 (1999).
- [*Renaud et al., 1995*] G. Renaud, B. Villette and P. Guénard. Apparatus for 3D surface X-ray scattering during *in situ* molecular beam deposition, Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B **95** (1995) 422.
- [*Renaud et al., 1998*] G. Renaud, P. Guénard and A. Barbier. Misfit dislocation network at the Ag/MgO(001) interface : A grazing incidence X-ray-scattering study, Phys. Rev. B **58**, 7310 (1998).
- [*Renaud, 1998*] G. Renaud. Oxide surfaces and metal/oxyde interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering, Surf. Sci. Rep. **32**, 1 (1998).
- [*Renaud, 1999*] G. Renaud, A. Barbier, and O. Robach. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface : Epitaxial site and interfacial distance, Phys. Rev. B **60**, 5872 (1999).
- [*Renaud, 2003*] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J. -P. Deville, F. Scheurer, J. Mané-Mané, O. Fruchart. Real-time monitoring of growing nanoparticles, Science **300**, 1416 (2003).
- [*Renaud et al., 2004*] G. Renaud, M. Ducruet, O. Ulrich, R. Lazzari. Apparatus for real time *in situ* quantitative studies of growing nanoparticles by grazing incidence small angle X-ray scattering and surface differential reflectance anisotropy, Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res. B **222**, 667 (2004).

- [*Repain, 2001*] V. Repain. Auto-organisation sur les surfaces cristallines et applications à la croissance de nanostructures. Thèse de l'Université Paris VII, 2001.
- [*Repain et al., 2002a*] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset. Ordered growth of cobalt nanostructures on Au(111) vicinal surfaces : nucleation mechanism and temperature behavior, *Materials Science and Engineering B* **96**, 178 (2002).
- [*Repain et al., 2002b*] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset. Two-dimensional long-range ordered growth of uniform cobalt nanostructures on a Au(111) vicinal template, *Europhys. Lett.* **58**(5), 730 (2002).
- [*Revenant et al., 2004*] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud. Quantitative analysis of grazing incidence small-angle x-ray scattering : Pd/MgO(001) growth, *Phys. Rev. B* **69**, 35411 (2004).
- [*Robach, 1997*] O. Robach. Etude *in situ* de la croissance de Ag sur MgO(001) et de Ni/Ag (001), et de la nitruration de GaAs par diffusion des rayons X en incidence rasante. Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble I, 1997.
- [*Robach et al., 1998*] O. Robach, G. Renaud, and A. Barbier. Very-high-quality MgO(001) surfaces : roughness, rumpling and relaxation, *Surf. Sci.* **401**, 227 (1998).
- [*Robach et al., 1999*] O. Robach, G. Renaud and A. Barbier. Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during *in situ* growth at room temperature, *Phys. Rev. B* **60**(8), 5858 (1999).
- [*Robinson, 1986*] I. K. Robinson. Crystal truncation rods and surface roughness, *Phys. Rev. B*, **33** 3830 (1986).
- [*Robinson, 1991*] I. K. Robinson, *Surface Crystallography*. Vol.3, Amsterdam and New York : Elsevier (1991).
- [*Roch et al., 2001*] T Roch, V Holý, A Daniel, E Höflinger, M Meduna, T H Metzger, G Bauer, J Zhu, K Brunner and G Abstreiter. X-ray studies on self-organized wires in SiGe/Si multilayers, *J. Phys. D* **34**, A6 (2001).

- [*Rockett et al., 1991*] A. Rockett and C. J. Kiely. Energetics of misfit- and threading-dislocation arrays in heteroepitaxial films, *Phys. Rev. B* **44**, 1154 (1991).
- [*Rodberg & Thaler, 1967*] L. S. Rodberg, R. M. Thaler, *Intoduction to the Quantum Theroy of Scattering*, Academic Press, New York and London, 1967.
- [*Roder et al., 1993*] H. Roder, E. Hahn, H. Brune, J. -P. Bucher and K. Kern. Building one- and two-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces, *Nature (London)* **366**, 141 (1993).
- [*Rohart et al., 2004*] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex, L. Provile. Atomistic mechanisms for the ordered growth of Co nanodots on Au(788) : a comparison between VT-STM experiments and multi-scaled calculations, *Surf. Sci.* **559**, 47 (2004).
- [*Rousset et al., 2002*] , S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, Y. Garreau, V. Etgens, J. Berroir, B. Croset, M. Sotto, P. Zeppenfeld, J. Ferré, J. Jamet, C. Chappert and J. Lecœur. Self-ordering on crystal surfaces : fundamentals and applications, *Mater. Sci. Eng. B* **96**, 169 (2002).
- [*Sandy et al., 1991*] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang and Doon Gibbs. Structure and phases of the Au(111) surface : X-ray scattering measurements, *Phys. Rev. B* **43**, 4667 (1991).
- [*Schiff, 1968*] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [*Schmidbauer, 1999*] M. Schmidbauer, Th. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köler and H. Wawra. Self-organized ordering of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanoscale islands studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering, *J. Phys. D* **32**, A230 (1999).
- [*Schwoebel et al., 1966*] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey. Step motion on crystal surfaces, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).

- [Seeger, 1959] A. K. Seeger, Small angle scattering from dislocations in deformed single crystals, J. Appl. Phys. **30**, 629 (1959).
- [Shchukin & Bimberg, 1999] V. Shchukin et D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces, Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).
- [Shi, 1987] A. C. Shi. Effect of adsorption on equilibrium crystal shape : A zero-temperature calculation, Phys. Rev. B **36**, 9068 (1987).
- [Sinha et al., 1988] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [Somorjai, 1994] G. Somorjai dans *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York (1994).
- [Springholz et al., 1998] G. Springholz, V. Holý, M. Pinczolits, G. Bauer. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant, Science **282**, 734 (1998).
- [Springholz et al., 2002] G. Springholz and K. Wiesauer. Nanoscale dislocation patterning in PbTe/PbSe(001) lattice-mismatched heteroepitaxy, Phys. Rev. Lett. **88**, 15507 (2002).
- [Sun et al., 2000] S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, Science **287**, 1989 (2000).
- [Takahashi et al., 1987] T. Takahashi, S. Takatami, T. Ishikawa and S. Kikuta. Surface structure analysis of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi by X-ray diffraction. Approach to the solution of the phase problem, Surf. Sci. **191**, L825 (1987).
- [Teichert et al., 1999] C. Teichert, J. Barthel, H. P. Oepen, J. Kirschner. Fabrication of nanomagnet arrays by shadow deposition on self-organized semiconductor substrates, Appl. Phys. Lett **74**, 588 (1999).

- [*Tersoff et al., 1993*] J. Tersoff and R. M. Tromp. Shape transition in growth of strained islands : spontaneous formation of quantum wires, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2782 (1993).
- [*Thiaudiere, 1996*] D. Thiaudière. Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. Faisabilité et application à l'étude morphologique de couches d'or assistées par implantation ionique. Thèse de l'Université de Poitiers (1996).
- [*Thiaudière et al., 2000*] D. Thiaudière, O. Proux. J. -S. Micha, C. Revénant, J. -R. Regnard, J. Lequien. Structural and morphological studies of Co/SiO₂ discontinuous multilayers, *Physica B* **283**, 114 (2000).
- [*Uimin et al., 1997*] G. Uimin, P. A. Lindgard. Analytical theory of diffuse scattering from distribution of non-overlapping structures, *Acta. Cryst. A.* **53**, 15 (1997).
- [*Valden et al., 1998*] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of non-metallic properties, *Science* **281**, 1647 (1998).
- [*Van der Vegt et al., 1995*] H. A. Van der Vegt, W. J. Huisman, P. B. Howes, E. Vlieg. The effect of Sb on the nucleation and growth of Ag on Ag(001), *Surf. Sci.* **330**, 101 (1995).
- [*Venables, 2000*] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge University, Cambridge, 2000).
- [*Vineyard, 1982*] G. H. Vineyard. Grazing incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces, *Phys. Rev. B* **26**, 4146 (1982).
- [*Voigtländer et al., 1991*] B. Voigtländer, G. Meyer and N. M. Amer. Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **44**, 10354 (1991).
- [*Warren, 1990*] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover : New York (1990).
- [*Waseda, 1980*] Y. Waseda dans *The structure of non-crystalline materials*. New-York, Mc. Graw-Hill (1980).

- [*Welberry et al., 1980*] T. R. Welberry, G. Miller, C. Carroll. Paracrystal and growth-disorder models, *Acta. Cryst.* **36**, 921-929 (1980).
- [*Welberry, 1985*] T. R. Welberry. Diffuse X-ray scattering and models of disorder, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1543-1593 (1985).
- [*Witkowski et al., 2004*] N. Witkowski, Y. Borensztein, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard and S. Rousset. Combined scanning tunneling microscopy and reflectance anisotropy spectroscopy study of self-organized anisotropic cobalt nanodots on a vicinal Au(111) surface, *Phys. Rev. B* **70**, 085408 (2004).
- [*Wulff, 1901*] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* 34, **449** (1901).
- [*Yoneda, 1963*] Y. Yoneda. Anomalous surface reflection of X-rays, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).
- [*Ziman, 1979*] J. M. Ziman, *Models of disorder*. Cambridge University Press (1979).

Résumé

La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante a été appliquée à l'étude *in situ* de la croissance de nano-objets supportés. En s'appuyant sur une analyse quantitative des mesures expérimentales, la forme, la taille, l'orientation et la distance entre les nanostructures ont été déterminées. Nous avons appliqué cette technique à la caractérisation de la croissance d'agrégats de palladium sur MgO(001). La confrontation des résultats obtenus avec ceux déduits des clichés de microscopie électronique à transmission a permis de valider l'analyse. Plus particulièrement l'énergie d'interface entre les agrégats de palladium et MgO(001) a été déterminée. D'autre part nous avons étudié la croissance auto-organisée de plots de cobalt sur différents substrats nanostructurés. Tout d'abord sur un système modèle, la surface d'Au(111), qui démontre la sensibilité de cette technique aux tous premiers stades de l'organisation. Puis sur une surface d'Au(677) crantée et enfin sur un film mince d'argent sur MgO(001) nanostructuré par un réseau de dislocations enterré. Dans chaque cas, la morphologie des plots et le degré d'ordre à longue distance ont été obtenus. Les interférences entre les ondes diffusées par la structuration de la surface et celles diffusées par les plots de cobalt mettent en évidence le phénomène d'auto-organisation et permettent de localiser le site de nucléation-croissance.

Abstract

In situ grazing incidence small angle x-ray scattering technique has been applied to the study of nano-objects growth. A quantitative analysis of the data has been achieved in order to get the shape, the size, the orientation and the distance between nanostructures. We have applied this technique to characterize the growth of palladium aggregates on MgO(001). The comparison of our results with those deduced from transmission electronic microscopy validates our analysis. Specifically the interface energy of palladium aggregates on MgO(001) has been determined. Moreover, the self-organized growth of cobalt nanostructures on different substrates has been studied. First on a model system, the Au(111) surface, which demonstrates the sensitivity of this technique to the very beginning of the ordering. Then, on a kinked Au(677) surface and on a thin film of silver on MgO(001) patterned by a buried dislocation network. In each case, the morphology of the nanostructures and the long-range order have been characterized. The interferences between the waves scattered by the surface and those scattered by the nanostructures put in evidence the self-organization phenomenon and allow localizing the nucleation-growth site.